

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—5228

⑬ Int. Cl.³
B 29 D 7/24
7/02

識別記号

庁内整理番号
7215—4F

⑭ 公開 昭和58年(1983)1月12日
発明の数 5
審査請求 未請求

(全 37 頁)

⑮ 高強力、高モジュラスの結晶性熱可塑物品の
製造方法及び新規製品なる繊維

⑯ 特 願 昭57—73297

⑰ 出 願 昭57(1982)4月30日

優先権主張 ⑱ 1981年4月30日 ⑲ 米国(US)

⑳ 259266

㉑ 1982年3月19日 ㉒ 米国(US)

㉓ 359019

㉔ 1982年3月19日 ㉕ 米国(US)

㉖ 359020

⑳ 発 明 者 シエルドン・カベツシュ
アメリカ合衆国ニュージャージ
ー州07981ホイツパニー・ノー

ス・ボンド・ロード16

㉗ 発 明 者 ダサン・シリル・プレボーセツ
ク

アメリカ合衆国ニュージャージ
ー州07960モーリスタウン・ハ
ーウィッチ・ロード21

㉘ 出 願 人 アライド・コーポレーション
アメリカ合衆国ニュージャージ
ー州モーリス・カウンティ・モ
ーリス・タウンシップ・コロン
ビア・ロード・アンド・パーク
・アベニュー(番地なし)

㉙ 代 理 人 弁理士 湯浅恭三 外2名

明 細 書

1. [発明の名称]

高強力、高モジュラスの結晶性熱可塑物品の製
造方法及び新規製品なる繊維

2. [特許請求の範囲]

1 a) ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリオ
キシメチレン、ポリブテン-1、ポリ(フッ化ビ
ニリデン)及びポリ(4-メチルペンテン-1)
からなる群から選択される熱可塑結晶性重合物を、
第1の非揮発性溶剤中に、第1溶剤単位重量当り
の重合物重量にて表現される第1濃度に溶解させ
て溶液を形成し、その際前記熱可塑性重合物の重
量平均分子長が 7×10^4 乃至 71×10^4 骨格炭素
であり且つ前記熱可塑性重合物の第1濃度に於け
る前記第1溶剤での溶解度が少くとも前記の第1
濃度であること、

b) 前記の溶液を孔から押出し、その際前記
溶液の温度は孔の上流にて前記第1濃度以上であ
り且つ前記溶液は孔の上流及び下流の双方に於て
実質的に第1濃度にあること、

c) 孔の近辺の下流にて該溶液をゴム状ゲル
形成温度以下の第2濃度に冷却し、実質的に不定
長の第1溶剤含有ゲルを形成すること、

d) 該第1溶剤含有ゲルを、第2の揮発性溶
剤にて、第2溶剤含有ゲルを形成する十分な時間
接触させて抽出し、その際第2溶剤含有ゲルが第
1溶剤を実質的に含有せず且つ実質的に不定長で
あること、

e) 該第2溶剤含有ゲルを乾燥し、第1及び
第2溶剤を含有せぬ実質的に不定長のキセログル
を形成すること、及び

f) (i) 第1溶剤含有ゲル、

(ii) 第2溶剤含有ゲル、及び

(iii) キセログル

の少くとも1つを、全延伸比が、

(i) ポリエチレンの場合には、強力が少く
とも20 g/デニール且つモジュラスが少くとも
600 g/デニールとなるのに十分な延伸比、

(ii) ポリプロピレンの場合には、強力が少
くとも10 g/デニール且つモジュラスが少くとも

も180g/デニールとなるのに十分な延伸比、及び 肺ポリオキシメチレン、ポリブテン-1、ポリ(フッ化ビニリデン)又はポリ(4-メチルペンテン-1)の場合には少くとも10:1なる延伸比にて延伸すること、

の諸工程からなる、実質的に不定長の高強度、高モジュラスの熱可塑性形状物品を製造する方法。

2. 前記の孔の断面が実質的に円形であり、前記の第1溶剤含有ゲル及び第2溶剤含有ゲルが夫々ゲル繊維であり、前記キセロゲルがキセロゲル繊維であり、且つ、前記の熱可塑性物品が繊維である特許請求の範囲第1項に記載の方法。

3. 前記第1温度が150℃乃至250℃であり、前記第2温度が-40℃乃至40℃であり、前記第1温度から前記第2温度への冷却速度が少くとも50℃/分であり、且つ、前記第1溶剤が炭化水素である特許請求の範囲第1項又は第2項に記載の方法。

4. 前記第1溶剤の蒸気圧が前記第1温度で20kpa未満であり、前記第2溶剤が非引火性且

つ80℃未満の常圧沸点を有する、特許請求の範囲第1項乃至第3項のいずれかに記載の方法。

5. 前記第2溶剤の常圧沸点が50℃未満である、特許請求の範囲第1項乃至第4項のいずれかに記載の方法。

6. 前記の延伸工程(i)を少くとも2段で行なう特許請求の範囲第1項乃至第5項のいずれかに記載の方法。

7. 熱可塑性結晶性重合物がポリエチレンであり、且つ延伸の少くとも1部を120℃乃至160℃の温度にて行なう、特許請求の範囲第1項乃至第6項のいずれかに記載の方法。

8. 延伸を少くとも2段で行ない、最終段を135℃乃至150℃の温度にて行なう、特許請求の範囲第7項に記載の方法。

9. 重量平均分子量が少くとも500,000であり、且つ、少くとも20g/デニールの強力、少くとも500g/デニールの引張りモジュラス、5%以下のクリープ値(23℃にて50日間にわたる破断荷重の10%での測定値)、10%未満

の気孔率及び少くとも147℃の融点を有する、実質的に不定長のポリエチレン繊維。

10. 強力が少くとも30g/デニールで、引張りモジュラスが少くとも1000g/デニールである、特許請求の範囲第9項に記載のポリエチレン繊維。

11. 引張りモジュラスが少くとも1600g/デニールである特許請求の範囲第9項又は第10項に記載のポリエチレン繊維。

12. 引張りモジュラスが少くとも2000g/デニールである特許請求の範囲第11項に記載のポリエチレン繊維。

13. 重量平均分子量が2,000,000乃至8,000,000である特許請求の範囲第9項、第10項、第11項又は第12項に記載のポリエチレン繊維。

14. 重量平均分子量が少くとも1000,000であり、且つ、少くとも1600g/デニールの引張りモジュラス、少くとも147℃の融点及び5%以下の破断伸びを有する、実質的に不定長のポリ

エチレン繊維。

15. 重量平均分子量が少くとも750,000であり、且つ、少くとも8g/デニールの強力、少くとも160g/デニールの引張りモジュラス及び少くとも168℃の融点を有する、実質的に不定長のポリプロピレン繊維。

16. 引張りモジュラスが少くとも220g/デニールである、特許請求の範囲第15項に記載のポリプロピレン繊維。

17. 重量平均分子量が2,000,000乃至8,000,000である、特許請求の範囲第15項又は第16項に記載のポリプロピレン繊維。

18. 重量平均分子量が少くとも500,000である固体ポリエチレン又は重量平均分子量が少くとも750,000の固体ポリプロピレンが4乃至20重量%であり、高沸点炭化水素と相溶性で且つ常圧沸点が50℃未満の膨潤性溶剤が80乃至90重量%である、実質的に不定長のポリオレフィンゲル繊維。

3. [発明の詳細な説明]

本発明は、高強度、高弾性率及び高靱性値を有する繊維又はフィルム等の結晶性熱可塑性物品及びゲル中間体を含むそれらの製造方法に関する。

溶剤溶液からの成長により高強度、高弾性率のポリエチレン繊維を調製する方法は、米国特許第4,137,394号(メイヒューゼン(Meihuizen)他、1979年)及び米国特許出願セリアル番号第225,288(1981年1月15日出願)に記載されている。

高強度繊維の調製に関する別法は、ビー、スミス(P. Smith)、エー、ジェー、ベニングス(A. J. Pennings)、及び共同研究者の最近の各種刊行物に記載されている。スミス他のドイツ公開公報第3,004,699号(1980年8月21日)には、ポリエチレンを先ず揮発性溶剤に溶解し、該溶液を紡糸・冷却してゲルフィラメントを形成し、最後に該ゲルフィラメントに延伸及び乾燥を同時に施して所望の繊維を形成する方法が記載されている。

ン油を除去して真空乾燥し、続いて延伸して所望の繊維を形成する。

スヌーク他及びカルブ並びにベニングスの記載になる方法では、フィラメントは非均質、多孔性であつて、連続延伸で不定長繊維を調製することは不可であつた。

本発明は、以下の諸工程からなる実質的に不定長の熱可塑性形状物品(繊維又はフィルム等)の製造方法を包含する。

a) ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリオキシメチレン、ポリブテン-1、ポリ(フッ化ビニリデン)及びポリ-4-メチルペンテン-1からなる群から選択される熱可塑性結晶性重合物を、第1濃度(第1溶剤単位重量当りの重合物重量による)で第1の非揮発性溶剤に溶解して溶液を形成し、その際前記熱可塑性重合物の数平均分子量は 7×10^4 乃至 80×10^4 骨格原子であり、且つ、前記熱可塑性重合物の第1濃度に於ける前記第1溶剤への溶解度は少くとも前記の第1濃度であること、

英国特許出願GB第2,051,667号(ビー、スミス及びビー、ジェー、レムストラ(P-J. Lemstra)、1981年1月21日)は、重合物溶液を紡糸し、重合物分子量に関連する延伸比にて、該使用延伸比でフィラメントの弾性率が少くとも20 GPaとなるような延伸温度にてフィラメントを延伸する方法を開示している。該出願の指摘するところによれば、必要な高弾性率値を得るためにはポリエチレンの融点以下で延伸せねばならない。延伸温度は一般に高々135℃である。

カルブ(Kalb)及びベニングス、Polymer Bulletin 第1巻第879-80頁(1979年) Polymer、第2584-90頁(1980年)並びにスヌーク(Snook)他、Polymer Bull. 第2巻第775-83頁(1980年)は、ポリエチレンを非揮発性溶剤(パラフィン油)に溶解し、該溶液を室温まで冷却してゲルを形成する方法につき記載している。ゲルを片状に切断して押出機に供給し、紡糸してゲルフィラメントにする。該ゲルフィラメントをヘキサンの抽出してパラフィ

b) 前記溶液を孔を通して押出し、その際前記溶液は孔の上流にて前記第1濃度以上の濃度であり、且つ、孔の上・下流共実質的に第1濃度であること、

c) 孔の下流の隣接部に於て該溶液を、ゴム状ゲル形成温度以下の第2濃度に冷却し、実質的に不定長の第1溶剤含有ゲルを形成すること、

d) 第1溶剤含有ゲルを第2の揮発性溶剤で十分な接触時間抽出し、実質的に第1溶剤を含有せず且つ実質的に不定長の第2溶剤含有ゲルを形成すること、

e) 該第2溶剤含有ゲルを乾燥し、実質的に不定長で第1及び第2溶剤を含有せぬキセロゲル(xerogel)を形成すること、

f) (i) 第1溶剤含有ゲル、

(ii) 第2溶剤含有ゲル、及び

(iii) キセロゲル

の少くとも1種を、

(i) ポリエチレンの場合には強力(tenacity)少くとも20 g/デニール及び弾性率少くとも

180g/デニールの達成に十分な、

(ii) ポリプロピレンの場合には強力少くとも10g/デニール及び弾性率少くとも180g/デニールの達成に十分な、

(iii) ポリオキシメチレン、ポリブテン-1、ポリ(フッ化ビニリデン)又はポリ(4-メチルペンテン-1)の場合には少くとも10:1の全延伸比にて延伸すること。

本発明は、重量平均分子量が少くとも500,000であり、強力が少くとも20g/デニール、引張り弾性率が少くとも500g/デニール、クリープ値5%以下(破断荷重の10%にて50日間23℃で測定の場合)、気孔率10%未満、融点が少くとも147℃である実質的に不定長のポリエチレン繊維も包含するものである。

本発明は、重量平均分子量が少くとも1,000,000であり、引張り弾性率が少くとも1600g/デニール、融点が少くとも147℃、破断伸びが5%以下である実質的に不定長のポリエチレン繊維も包含する。

第3図は、本発明に従つて調製したポリエチレン繊維の強力を一定重合物濃度4%での延伸温度と延伸比の関数として計算した値のグラフである。

第4図は、本発明に従つて調製したポリエチレン繊維の強力を、引張りモジュラスに対してプロットしたグラフである。

第5図は、本発明の第一方法態様の概要図である。

第6図は、本発明の第二方法態様の概要図である。

第7図は、本発明の第三方法態様の概要図である。

高強度、高モジュラス、高靱性、高度の寸法安定性と加水分解安定性及び長期荷重下での高度の耐クリープ性の耐荷重性エレメントを必要とする用途は多岐にわたる。

例えば、大型タンカーを荷揚げ卸ステーションに固定するために用いられる係留ロープ及び深海底層プラットフォームを水面下の錨に係留するために用いられるケーブル等の海洋ロープ及びケー

本発明は、重量平均分子量が少くとも750,000であり、強力が少くとも8g/デニール、引張り弾性率が少くとも160g/デニール、融点が少くとも168℃である実質的に不定長のポリプロピレン繊維も包含する。

本発明は、重量平均分子量が少くとも500,000の固体ポリエチレン又は重量平均分子量が少くとも750,000の固体ポリプロピレンを4乃至20重量%含有し、高沸点炭化水素と相溶性で常圧に於ける沸点が50℃未満の膨潤剤を80乃至96重量%含有する実質的に不定長のポリオレフィン繊維も包含する。

第1図は、本発明の実施例3-99に従つて調製したポリエチレン繊維の強力値を、実施例に示す方法にて計算した値に対してプロットしたグラフである。数字は多重点を示す。

第2図は、本発明に従つて調製したポリエチレン繊維の強力を、一定温度140℃での重合物濃度と延伸比の関数として計算した値のグラフである。

ブルは、現在海水による加水分解又は腐食攻撃を受け易いナイロン、ポリエステル、アラミド(aramids)及び鋼等の材料でできている。従つて斯かる係留ロープ及びケーブルは相当な安全係数をみて製作され且つ頻繁に交換されている。重量が非常に大となること及び頻繁に交換せねばならぬことは、操作上及び経済的にかなりの負担となつている。

本発明の繊維及びフィルムは、高強度、卓越した高モジュラス及び優れた靱性を有し、寸法安定性及び加水分解安定性を有し且つ長期荷重下での耐クリープ性に富む。

本発明の方法に従つて調製された本発明の繊維及びフィルムはこれらの諸性質を併せ有するもので、これまで達成できなかったことであり、従つて全く新規且つ有用なる材料である。

本発明の繊維及びフィルムのその他の用途には圧力容器、ホース、動力伝達ベルト、スポーツ施設及び自動車部品、建築物等に使用される熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、エラストマー及びコン

クリートの強化がある。

ドイツ国特許公開第3.004.699号、英国特許第2.051.667号及びその他の引用文献に記載のスミス、レムストラ及びベニングスの調製になる先行技術の繊維と比較すると、本発明の最強の繊維は融点が一層高く、粘着性は一層大で、モジュラスははるかに大なるものである。更には本発明の繊維は従来技術繊維よりも均質であり、気孔も少ない。

スミス他のドイツ国特許公開第3.004.699号と比較すると、本発明の方法は、乾燥と延伸の工程が分離可能であり、各工程を夫々最適条件下にて遂行できる点で調節可能性及び信頼性が一層優れている利点を有する。スミス及びレムストラはPolymer Bulletin 第1巻第733-361頁(1979年)にて、延伸温度が143℃以下であると強力又はモジュラスと延伸比の関係は何等影響されないと説明している。以上から判るように、本発明の繊維の諸性質は他の因子を一定にして延伸温度を変更することにより部分的に調節

可能である。

スムーク他、Polymer Bulletin 第2巻第775-83頁(1980年)及び前記のカルプ並びにベニングスの論文に記載の方法と比較したときの本発明の方法の利点は、紡糸された中間のゲル繊維が均一の濃度を有し、この濃度が調製時の重合物溶液の濃度と同一なることである。この均一なることの利点は、本発明の繊維が連続延伸にて不定長のパッケージとなる事実にて説明される。更にはスムーク他及びカルプ並びにベニングスが記載の乾燥ゲル繊維の気孔率が25-65%であるのに対し、本発明の中間キセロゲル繊維の気孔率は好ましいことに10%程度未満である。

本発明に使用される結晶性重合物は、ポリエチレン、ポリプロピレン又はポリ(メチルペンテン-1)等のポリオレフィン、或いはポリ(オキシメチレン)又はポリ(フッ化ビニリデン)等その他の重合物である。ポリエチレンの場合、好適な分子量(極限粘度による)は100万乃至1000万の範囲である。この分子量は重量平均値長3.6

$\times 10^4$ 乃至 3.6×10^5 分子量単位或いは炭素数 7×10^4 乃至 7.1×10^5 に相当する。その他のポリオレフィン及びポリ(ハロオレフィン)の骨格炭素鎖長も同様でなければならない。ポリ(オキシメチレン)等の重合物に関しては、全鎖長が同一の一般的範囲すなわち 7×10^4 乃至 7.1×10^5 原子にあることが好ましいが、C-C-CとC-C-Cの結合角の違いのため若干調節されることもある。

使用ポリエチレンの重量平均分子量は少なくとも500,000(6IV)であり、好ましくは少なくとも1000,000(10IV)、更に好ましくは2000,000(16IV)乃至8,000,000(42IV)である。使用ポリプロピレンの重量平均分子量は少なくとも750,000(5IV)であり、好ましくは少なくとも1,000,000(6IV)更に好ましくは1,500,000(9IV)であり、2,000,000(11IV)乃至8,000,000(33IV)が最適である。IV数はデカリン中135℃に於ける重合物の極限粘

度を表わす。

第1溶剤は処理条件下で非揮発性でなければならない。これは、溶剤濃度を孔(ダイ)中及びその上流で実質的に一定に維持し、第1溶剤含有ゲル繊維又はフィルムの液体含量が不均一とならないようにするために必要なことである。第1溶剤の蒸気圧は175℃或いは第1温度で20 kpa(1/5気圧)以下なることが好ましい。炭化水素重合物に対する好適第1溶剤は、所望の非揮発性を有し且つ該重合物に対し所望の溶解度を示す脂肪族及び芳香族炭化水素である。重合物は第1溶剤中に、比較的狭い範囲例えば2乃至15重量パーセントから選択される第1濃度で存在する。該濃度範囲は4乃至10重量パーセントなることが好ましく、5乃至8重量パーセントが更に好適である。但し一たん選択したならば、第2温度に冷却する前にダイ近傍その他の場所で濃度を変更してはならない。またこの濃度はある程度の時間(すなわち繊維又はフィルムの長さに対応する時間)にわたってほぼ一定に留る必要がある。

第1温度は、重合物が第1溶剤中に完全に溶解するように選択される。第1温度は溶液形成箇所とダイ表面の間の温度のうちの最低温度であり、第1温度で溶剤中に存する重合物のゲル化温度よりも大でなければならない。パラフィン油中に5-15%濃度で存在するポリエチレンのゲル化温度は約100-130℃であり、従つて好適第1温度は180℃乃至250℃であり、200-240℃なることが更に好ましい。温度はダイ表面の上流の各点で第1温度以上の各種温度となるが、重合物を分解させるような温度の高値は避けねばならない。完全溶解を確実にするためには、重合物の溶解度が第1温度を超えるような第1温度が選択されるが、代表的には少くとも100%大である。第2温度は、重合物の溶解度が第1温度よりはるかに小となるように選択される。第2温度に於ける第1溶剤中重合物の濃度は、第1温度の1%以下なることが好ましい。押出し重合物溶液を第1温度から第2温度にする冷却は、重合物溶液中の重合物濃度と実質的に同一の重合物濃

度のゲル繊維を形成するために十分急速なる速度でなされねばならない。押出し重合物溶液を第1温度から第2温度に冷却する速度は少くとも50℃/分でなければならない。

第2温度への冷却時の部分的延伸は本発明から除外されるものではないが、この段階での全面的延伸は通常2:1を超えてはならず、1.5:1以下なることが好ましい。これら諸因子の結果として、第2温度に冷却することにより形成されるゲル繊維は、溶剤で高度に膨潤された連続の網状重合物からなる。このゲルは通常、顕微鏡のレベルでの重合物高密度域及び重合物低密度域を有するが、一般に固体重合物中に大(500 μ 以上)空隙域を有することはない。

円形断面(或いは長円形、Y型又はX型の孔等流れ方向に垂直な面内にその最小軸の8倍を超える主軸を有さぬその他の断面)の孔を用いる場合、両ゲル共ゲル繊維に、キセロゲルはキセロゲル繊維に熱可塑性物品は繊維になるであろう。孔の直径は限界的不是ではないが、代表的な孔の外径(或い

はその他の主軸)は0.25 μ 乃至5 μ である。流れ方向に於ける孔の長さは通常少くとも孔径(或いはその他の類似主軸)の10倍でなければならない。少くとも1.5倍であることが好ましく、更に好ましくは直径(或いはその他の類似主軸)の少くとも20倍である。

長方形断面の孔を用いる場合、両ゲル共ゲルフィルムに、キセロゲルはキセロゲルフィルムに、熱可塑性物品はフィルムになるであろう。孔の幅及び高さは限界的不是だが、代表的孔は幅2.5 μ 乃至2 μ (フィルム幅に対応して)、高さ0.25 μ 乃至5 μ (フィルム厚みに対応して)である。

孔の深さ(流れ方向に於ける)は通常は孔の高さの少くとも10倍でなければならない。高さの少くとも1.5倍であることが好ましく、更に好ましくは高さの少くとも20倍である。

第2溶剤による抽出は、ゲル構造を著るしく変化させることなく第2溶剤にてゲル中の第1溶剤を置換するように行なわれる。ゲルは若干膨潤又は収縮を起すが、重合物が実質的に溶解、凝固成

いは沈殿せぬことが好ましい。

第1溶剤が炭化水素である場合の好適第2溶剤には、炭化水素、塩素化炭化水素、塩フッ化炭化水素その他が包含され、例えばペンタン、ヘキサン、ヘプタン、トルエン、塩化メチレン、四塩化炭素、三塩化三フッ化エタン(TCTFE)、ジエチルエーテル及びジオキサン等である。

最適第2溶剤は塩化メチレン(沸点59.8℃)及びTCTFE(沸点47.5℃)である。好適第2溶剤は、常圧沸点が80℃以下、更に好ましくは70℃以下、最適には50℃以下の不燃・揮発性溶剤である。抽出条件は第1溶剤をゲル中全溶剤の1%未満にまで除去するものでなければならない。

諸条件の好適組合せは第1温度150℃乃至250℃、第2温度-40℃乃至40℃及び第1温度-第2温度間の冷却速度少くとも50℃/分である。重合物が超高分子量ポリエチレン等のポリオレフィンである際には、第1溶剤は炭化水素が好ましい。第1溶剤は実質的に非揮発性でなけ

ればならず、その一尺度は第1温度でのその蒸気圧が1/5気圧(20 kpa)未満、更に好ましくは2 kpa未満となることである。

第1及び第2溶剤の選択に際し、所望の主たる差異は前記の揮発性に関するものである。重合物の40℃に於ける第2溶剤への溶解度が、150℃に於ける第1溶剤への溶解度より小なることも好適である。

一たん第2溶剤含有ゲルが形成されると、第2溶剤を除去して実質的に完全な固体網状重合物を残すような条件で乾燥される。シリカゲルとの類比により得られる材料を本願では「キセログル」(“xerogel”)と称するが、これは僅ゲルの固体マトリックスに対応して液体をガス(例えば窒素又は空気等の不活性ガス)にて置換した固体マトリックスを意味する。「キセログル」なる用語は表面積、気孔率又は孔径の特定の型のものを意味するものではない。

本発明のキセログルを先行技術に従つて調製した対応する乾燥ゲル繊維と比較すると、以下に述

べる主たる構造差異がある。本発明の乾燥キセログルの気孔率は、カルブ及びベニングスの乾燥ゲル繊維の気孔率が約55容量であり、スムーク他の乾燥ゲル繊維の気孔率が23-65容量であるのに対し、好ましいことに10容量パーセント未満である。本発明のキセログル繊維の表面積(B.E.T法による)は、先行技術の方法にて調製した繊維のそれが28.8 m²/gであるのに対し、1 m²/g未満である。(以下の比較例1及び実施例2を参照されたい。)

本発明のキセログル繊維は、英国特許第2,051,667号及びドイツ国特許公開第3,004,699号の乾燥・未延伸繊維及びスミスとレムストラによる関連物品と対比しても新規である。この差異はスミス及びレムストラの未延伸繊維を75℃以下又は135℃以上にて延伸したとき有害な影響が現われることにより証明される。これに対し本発明のキセログル繊維を室温及び135℃以上で延伸すると有害と云うよりむしろ有益と云える効果を示す。(例えば以下の実施例

540-542を参照されたい。)これらの差異の物理的本性はスミス及びレムストラの未延伸繊維に関する情報が欠けているため明らかでないが、本発明キセログル繊維の以下に述べる諸特性の1以上がスミス及びレムストラの未延伸繊維には欠けているためであると思われる。(1)広角X線回折にて測定した結晶配向度が0.2未満、好ましくは0.1未満であること。(2)微小孔の気孔率が10%未満、好ましくは5%未満であること。(3)広角X線回折にて測定した結晶化指数(crystallinity index、ビー、エッチ、ヘルマンズ(P.H. Hermans)及びエー、ワイディング(A-Weidinger)、Macromol-Chem第44巻第24頁(1961年)を参照されたい。)が80%未満、好ましくは75%未満であること。(4)三斜晶形態が検出不可量であること。(5)繊維の径を横切る球晶の大きさの部分偏差(fraction variation)が0.25未満であること。

ゲル繊維の延伸は、第2温度に冷却したあと、或いは抽出中又は抽出後に行なわれる。別法とし

てキセログル繊維の延伸、或いはゲル延伸とキセログル延伸の組合せも行なわれる。該延伸は一段又は二段以上にて行なわれる。第1段延伸は室温又は昇温下にて行なわれる。延伸を2段以上で行ない、最終段を120℃乃至160℃の温度で行なうことが好ましく、延伸を少なくとも2段で行ない、最終段を135℃乃至150℃の温で行なうことが最も好ましい。実施例、特に実施例3-99及び111-486は、延伸比が特定の繊維性質を得ることに如何に関係するかを説明するものである。

本発明にて製造されるポリエチレン繊維製品は、以下の諸性質を独得の組合せで有する繊維を含む点で新規な物品である。少くとも500 g/デニール(好適には少くとも1000 g/デニール、更に好適には少くとも1600 g/デニール、最適には少くとも2000 g/デニール)のモジュラス、少くとも20 g/デニール(好適には少くとも30 g/デニール、更に好適には少くとも40 g/デニール)の強力、少くとも147℃(好適には少く

とも149℃)の融点、10%以下(好ましくは6%以下)の気孔率及び破断荷重の10%を23℃で50日間かけて測定した際のクリープ値が5%以下(好適には3%以下)。繊維の破断時の伸びは高々7%であることが好ましい。更に該繊維は高度の靱性及び均一性を有する。これらの付加的諸性質は破断までの仕事(work to break)として測定可能であり、少くとも7.5メガジュール/mfなることが好ましい。更には下記実施例3-99及び111-489に示すように、各種性質間の値の置き換えは、本発明の方法では、調節された方式で実施可能である。

本発明の新規プロピレン繊維も、これまでのプロピレン繊維では達成されなかつた以下の諸性質を強得の組合せで含むものである。少くとも8g/デニール(好適には少くとも11g/デニール、更に好適には少くとも13g/デニール)の強力、少くとも160g/デニール(好適には少くとも200g/デニール)の引張りモジュラス、少くとも168℃(好適には少くとも170℃)の主

融点及び10%未満(好適には5%以下)の気孔率。プロピレン繊維は破断時の伸びが20%未満であることも好ましい。

更には本発明繊維の新規な強は、少くとも200g/デニール、好ましくは少くとも220g/デニールのモジュラスを有するポリプロピレン繊維である。

本発明の第1溶剤含有ゲル繊維、第2溶剤含有ゲル繊維及びキセログル繊維も、スムーク他及びカルブ並びにベニングスが記載する若干類似の製品の容積気孔率が23-65%であるのに対し10%以下である点に於て、該文献記載の製品から区別される新規製造物品である。

特に第2ゲル繊維は、50℃未満の常圧沸点の溶剤を有する点で相当する先行技術の材料とは異なる。以下の実施例100-108に示すように、キセログル繊維の均一性及び円筒形状は、第2溶剤の沸点が低下するにつれて漸進的に改善される。実施例100-108(第III表を参照のこと)にも示したように繊維の強力は、同等の乾燥及び延

伸条件下で、第2溶剤として三塩化三フッ化エタン(沸点47.5℃)を用いたときの方がヘキサシ(沸点68.7℃)を用いたときよりも高くなる。この最終繊維に於ける改善は、第2ゲル繊維中の第2溶剤の種類に直接帰せらるべきものである。斯かる第2溶剤として好適なものは、適正な沸点のハロゲン化炭化水素、例えば塩化メチレン(二塩化メタン)及び三塩化三フッ化エタンであり、後者が最適である。

第5図は本発明の第1実施態様を概観形態で示すものであり、延伸工程Fは乾燥工程Eに続き、キセログル繊維に対し2段にて行なわれる。第5図に第1混合槽10を示しているが、重量平均分子量少くとも500,000、好ましくは少くとも1,000,000のポリエチレン等超高分子量重合体11及びパラフィン油等の比較的揮発性の第1溶剤12が該槽に供給される。第1混合槽10には攪拌機13が設置されている。重合体と第1溶剤の第1混合槽10内の滞留時間は、一部の溶解した重合体と一部の比較的細分割された重合体

粒子を含有するスラリーの形成に十分なる時間であり、該スラリーは管14にて強力混合槽15へ取出される。強力混合槽15にはらせん状の攪拌ブレード16が設置されている。強力混合槽内での滞留時間及び攪拌速度は、スラリーを溶解するために十分なるものである。強力混合槽15内の温度は、外部加熱、スラリー14の加熱、強力混合により発生した熱のいずれか、或いは前記熱の組合せのため、重合物が所望濃度(一般に溶液重量の6乃至10%)にて溶剤に完全に溶解できるように十分なるものである。該溶液は強力混合槽15から押し出し装置18に供給される。該押し出し装置18はバレル19を有し、該バレル内部には重合物溶液を妥当な高圧及び調節された流速にてギアポンプ及びハウジング23に供給するため電動機22にて操作されるスクリュウ20がある。電動機24はギアポンプ23を駆動し、重合物溶液を熱い状態で紡糸口金25を経て押出すために付与されている。紡糸口金25は、繊維を形成せんとする際には円形、X形、長円形又は紡糸口金

面での主軸が比較的小なる各形状の孔を多数含むフィルムを形成せんとする際には長方形又は紡糸口金面での主軸が伸びたその他の形状の孔を多数含有する。混合槽15内、押し装置18内及び紡糸口金25に於ける溶液温度は全て等しいか或いはゲル化温度(パラフィン油中のポリオレフィンの場合、約100-130℃)を上回るように選択された第1温度(例えば200℃)を上回るものでなければならない。該温度は、混合槽15から押し装置18、紡糸口金25にわたって異なるものであつても(例えば220℃、210℃、200℃)、一定(例えば220℃)であつてもよい。しかしながら、溶液中の重合物濃度は全点で実質的に同一でなければならない。孔数、従つて形成される繊維の数は限界的ではないが、便宜的な孔数は16、120又は240である。

重合物溶液は紡糸口金25から空隙(air gap)27を通過する。該空隙27は場合により閉じられて窒素等の不活性ガスが充填されており、場合によつては冷却促進のためガスが流される。第1

溶剤を含有する複数のゲル繊維は空隙27を経て急冷浴30に入り、空隙27内及び急冷浴30内の双方にて、第1溶剤中の重合物溶解度が比較的小となつて大部分の重合物がゲル質として沈降するような第2温度まで冷却される。空隙内で若干延伸されてもよいが、2:1未満なることが好ましく、延伸比ははるかに小なることが更に好適である。熱ゲル繊維が空隙27内で実質的に延伸されることは、最終繊維の諸性質に非常に有害であると思われる。

急冷浴30内の急冷液は水が好ましい。急冷液として第2溶剤も使用可能であるが、(急冷浴30は下記の溶剤抽出装置57と一体となつていてもよい。)若干実験した結果では、斯る修正方法は繊維性質を損じることが判明している。

急冷浴30内のローラー51及び52は、急冷浴を経て繊維を送るよう作動するが、ほとんど又は全く延伸を伴わずに作動することが好ましい。ローラー51と52を横切る際に若干延伸される場合には、繊維から第1溶剤の1部がにじみ出て

急冷浴30の頂端として捕集される。第1ゲル繊維53は急冷浴から溶剤抽出装置57に向い、そこで三塩化三フッ化エタン等比較的低沸点の第2溶剤が管58より供給される。管40へでてゆく溶剤は第2溶剤及び冷ゲル繊維53に伴つて運ばれてきた実質的に全ての第1溶剤を含有し、該第1溶剤は第2溶剤中に溶解又は分散する。斯くて溶剤抽出装置57からでてゆく第2ゲル繊維41は実質的に第2溶剤のみを含有し、第1溶剤は相対的に極く僅かである。第2ゲル繊維41は第1ゲル繊維より若干収縮していることもあるが、その他の点では実質的に同一の重合物形態を有する。

第2溶剤は乾燥装置45内で蒸発して実質的に未延伸のキセロゲル繊維47が形成され、該繊維はスプール52上に巻取られる。

延伸ラインをスプール52の巻取可能速度より遅い速度で操作せんとする場合には、繊維はスプール52又は斯かるスプールの複数から、駆動供給ローラー54及び遊びローラー55上を経て第1加

熱管56に供給される。該管56は長方形、円形又はその他の適当な形状である。管56はその内温が120℃乃至140℃となるように十分に加熱される。繊維は、部分延伸繊維となるように、比較的高い延伸比(例えば10:1)にて延伸され、駆動ローラー61及び遊びローラー62により巻取られる。該繊維は、ローラー61及び遊びローラー62から、例えば130-160℃等若干高温となるように加熱された第2加熱管63に引き取られ、次に駆動巻取りローラー65及び遊びローラー66にて巻取られる。該ローラーは、加熱管63内での延伸比が所望比例例えば2.5:1となるのに十分な速度で操作される。この第1実施態様にて製造された2回延伸繊維68はスプール72上に巻取られる。

本発明の方法の6工程を参照すると、溶剤形成工程Aは混合器13及び15内で行なわれることが了解できる。押し工程Bは装置18及び23にて、特に紡糸口金25を通して行なわれる。冷却工程Cは空隙27及び急冷浴30内で行なわれ

る。抽出工程Dは溶剤抽出装置37にて行なわれる。乾燥工程Eは乾燥装置45にて行なわれる。延伸工程Fは要素52-72、特に加熱管56及び63内で行なわれる。しかしながら、米のその他の各種部分もある程度の延伸を行ない、温度が加熱管56及び63の温度より実質的に低い場合ですらそうである。斯くて、例えば、ある程度の延伸（例えば2:1）は急冷浴30内、溶剤抽出装置37内、乾燥装置45内、或いは溶剤抽出装置37及び乾燥装置45間にて生ずることがある。

本発明の第2実施態様の概要形態を第6図にて説明する。第2実施態様の溶液形成及び押出工程のA及びBは、第5図に示した第1態様のそれらと実質的に同一である。すなわち、重合物及び第1溶剤を第1混合槽10内で混合し、管14内のスラリーとして強力混合装置15に導く。該混合装置は重合物の第1溶剤熱溶液を形成するように作動する。押出し装置18により該溶液は圧力下でギアポンプ及びハウジング23を通過し、次に紡糸口金27内の複数の孔を通過する。熱第1

61及び遊びロール62にて巻取られ、130乃至160℃の比較的高温で作動する加熱管63を通過する。該繊維は、加熱管63内で所望、例えば2.5:1の延伸比となるに十分な速度で作動する駆動巻取ロール65及び遊びロール66により巻取られる。第2実施態様にて製造される2回延伸繊維は、次にスプール72上に巻取られる。

第6図の実施態様を第5図の実施態様と比較すると、延伸工程Fが2部分に分割されていること、加熱管57に導かれる第1部分は抽出D及び乾燥図前の第1ゲル繊維35に施されること、及び加熱管63に導かれる第2部分は乾燥図後のキャセロゲル繊維48に施されることが了解されるであろう。

本発明の第3実施態様を第7図に示すが、溶液形成工程A、押出し工程B及び冷却工程Cは実質的に第5図の第1実施態様及び第6図の第2実施態様と同一である。すなわち、重合物及び第1溶剤を第1混合槽10内で混合し、管14内のスラリーとして、重合物の第1溶剤熱溶液を形成する

ゲル繊維28は空隙27及び急冷浴30を通過して冷第1ゲル繊維35を形成する。

冷第1ゲル繊維35は加熱管57を経て駆動ロール54及び遊びロール55上に導かれる。加熱管57は、第5図に示す第1加熱管56よりも一般に長目である。加熱管57の長さは一般に、第5図の第1実施態様の巻取りスプール52及び加熱管56間のキャセロゲル繊維(47)の速度よりも高速度となる、第6図の第2実施態様の繊維35の速度を補償するものである。繊維35は、加熱管57を経て駆動巻取ロール59及び遊びロール60により、比較的高延伸比（例えば10:1）となるように延伸される。延伸された第1ゲル繊維35は、抽出装置57に導かれる。

抽出装置57では第2溶剤によりゲル繊維から第1溶剤が抽出され、第2溶剤含有ゲル繊維42は乾燥装置45に導かれる。第2溶剤はそこでゲル繊維から蒸発され、延伸済みのキャセロゲル繊維48はスプール52上に巻取られる。

次にスプール52上の繊維は、駆動供給ロール

ように作動する、強力混合装置15に導くのである。押出し装置18により該溶液は圧力下でギアポンプ及びハウジング23を通過し、次に紡糸口金27内の複数の孔を通過する。熱第1ゲル繊維28は空隙27及び急冷浴30を通過して冷第1ゲル繊維35を形成する。

冷第1ゲル繊維35は駆動ロール54及び遊びロール55上を通り加熱管57に導かれる。加熱管57は一般に第5図の第1加熱管56より長目である。加熱管57の長さは、一般に、第5図の第1実施態様に於ける巻取スプール52-加熱管56間のキャセロゲル繊維(47)の速度よりも大となる第7図第3実施態様での繊維35の速度を補償するものである。第1ゲル繊維35は、加熱管57内での延伸比が所望例えば10:1となるように操作される駆動ロール61及び遊びロール62により巻取られる。

一回延伸の第1ゲル繊維35は、ロール61及び62から別線に加熱された管64に導かれ、駆動巻取ロール65及び遊びロール66により延

伸される。駆動ロール65は、該繊維を加熱管64内で、所望延伸比例例えば2.5:1にて延伸する十分なる速さで操作される。加熱管64内の線速度は、ロール61及び62からやってくる1回延伸ゲル繊維の速度にあわせるため、比較的に高速度であり、従つて第7図の第3実施態様に於ける加熱管64は、第6図の第2実施態様又は第5図の第1実施態様に於ける加熱管63よりも一般に長目になるであろう。加熱管57及び64での延伸中に第1溶剤が繊維からにじみでるが(各管の出口にて捕集される)、第1溶剤は十分に非揮発性であるので、これらの加熱管のいずれに於てもその蒸発するわけではない。

2回延伸第1ゲル繊維は引続き溶剤抽出装置37へ導かれ、そこで第2の揮発性溶剤が第1溶剤を繊維から抽出する。実質的に第2溶剤のみを含有する第2ゲル繊維は、次に乾燥装置45内で乾燥され、続いて2回延伸繊維70はスプール72上に巻取られる。

第7図の第3実施態様を第5図及び第6図の最

初の2つの実施態様と比較すると、延伸工程(四)が第3実施態様では2段冷却工程Cのあと、溶剤抽出工程Dの前でなされることが了解されるであろう。

本発明の方法を以下の実施例により更に説明する。最初の例ではスモーク他及びカルブ並びにベニングスの論文の先行技術を説明する。

比較例1

P T F Eのカイ形攪拌機を備えたガラス容器に、線状ポリエチレン(Hercules UHMW1900として市販のもの、24 I V、分子量約 4×10^6) 5.0重量%、パラフィン油(J. T. Baker, セイボルト粘度545-555) 94.5重量%及び酸化防止剤(商品名Ionolにて市販のもの) 0.5重量%を充填した。

該容器を真空圧下で密封し、攪拌しながら150°Cに加熱した。次に容器及びその内容物をゆつくりした攪拌状態に48時間繊維した。この期間の終期に溶液を室温まで冷却した。冷却された溶液は2相に分離した。ポリエチレンを0.45重量%

含有するどろどろした(mushy)液相及びポリエチレンを8.7重量%含有するゴム状ゲル相である。ゲル相を集めて片状に切断し、L/D 21/1のポリエチレン型スクリューを備えた2.5 in (1インチ) スターリング(Sterling)押出機に供給した。該押出機は10 RPM, 170°Cにて操作され、入口径1 in、出口径1 in、長さ6 inの円錐状単孔紡糸ダイを備えていた。

押出機スクリューによるゲルの変形及び圧縮のため、パラフィン油がゲルから浸出した。押出機バレル内にたまつたこの液は、押出機のホットベアリング端部から大部分排出された。押出機の出口端部で、径約0.7 inのゲル繊維が1.6 in/分の速度にて集められた。該ゲル繊維は24-38重量%のポリエチレンからなる。ゲル繊維の固形分含量は時間と共に実質的に変化した。

ヘキサンを用いて押出ゲル繊維からパラフィン油を抽出し、真空下50°Cにて該繊維を乾燥した。乾燥ゲル繊維の密度は0.326 g/cm³であつた。従つてポリエチレン成分の密度0.960に基いて

計算すると、ゲル繊維には73.2容量パーセントの空隙がある。水銀ポロシオメーターを用いて気孔容積を測定すると2.58 cc/gであつた。表面積のB. E. T. 測定の結果は28.8 m²/gであつた。

該乾燥繊維を長さ1.5メートルの熱管内真空雰囲気下で延伸した。繊維供給速度は2 in/分であつた。管温は入口の100°Cから次第に上昇し出口では150°Cであつた。

フィラメントは非均質であるため、30/1を超える延伸比で20分を超える期間にわたつて延伸せんとしてもフィラメントが破断して持続できないことが判明した。

30/1の延伸比にて調製した繊維の性質は以下の通りである。

| | |
|---------|------------------------------|
| デニール | 99 |
| 強 力 | 23 g/d (デニール) |
| モジュラス | 980 g/d |
| 破断時の伸び | 3% |
| 破断までの仕事 | $65 \times 10^3 \text{ J/m}$ |
| | (6750インチ・ポンド/立方インチ) |

次の実施例は本発明を説明するものである。

実施例 2

アトランタフタ リサーチ コーポレーション社 (Atlantic Research Corporation) 製のオイルジャケット付二重らせん混合機 (ヘリコーン、Helicone[®]) に、線状ポリエチレン (Hercules UHMW 1900、171V 及び分子量約 2.5×10^6) 5.0 重量% とパラフィン油 (J.T.Baker、セイボルト粘度 345-355) 94.5 重量% を充填した。充填物を真空下 20 rpm で攪拌しながら 2 時間で 200°C でまで加熱した。200°C に到達後更に 2 時間攪拌を維持した。

ヘリコーン混合機の底部排出開口部には径 2 mm 長さ 9.5 mm の単孔毛管紡糸ダイが付属していた。紡糸ダイの温度は 200°C に維持された。

混合機に加える圧力及び混合機ブレードの回転は、充填物が紡糸ダイを経て押出されるような値とした。押出された均一溶液フィラメントを、紡糸ダイの下 3 mm (1/8 インチ) に位置する水浴に至る通路にて急冷しゲル状態にした。該ゲルフ

ィラメントを 4.5 メートル/分の速度で直径 15.2 mm (6 インチ) のポピン上に連続的に巻取つた。

ゲル繊維のポピンを三塩化三フッ化エタン (フルオルカーボン 113 或いは「TCTFE」) に浸漬し、ゲルの液成分であるパラフィン油を本溶剤と置換した。このゲル繊維をポピンから巻戻し、22-50°C にてフルオルカーボン溶剤を蒸発させた。

乾燥繊維は 970 ± 100 デニールであつた。密度勾配法による繊維の密度は 950 kg/m^3 であつた。従つてポリエチレン成分の密度 960 kg/m^3 に基いて乾燥繊維の空隙容積を計算すると 1% であつた。表面積の B.E.T. 測定値は $1 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満であつた。

窒素シールした熱管内に乾燥繊維を 2 mm/分 で供給し、入口を 100°C に出口を 140°C に維持した。熱管内で 3 時間にわたり繊維を 45/1 に連続延伸したが、繊維の破断は起らなかった。延伸繊維の性質は以下の通りである。

| | |
|---------|----------------------------------|
| デニール | 225 |
| 強 力 | 37.6 g/d |
| モジュラス | 1460 g/d |
| 伸 び | 4.1% |
| 破断までの仕事 | $12.9 \times 10^9 \text{ J/m}^2$ |
| | (12900 インチ・ポンド/立方インチ) |

実施例 3-9

実施例 2 に記載の手順に従い、以下の材料及び方法のパラメータを変えて一連の繊維試料を調整した。

- ポリエチレン IV (分子量)
- 重合体ゲル濃度
- 延伸温度
- 繊維のデニール
- 延伸比

得られた最終繊維の諸性質に関する実験結果を第 I 表に示す。重合体の極限粘度は、実施例 3-49 では 2.4、実施例 50-99 では 1.7 であつた。ゲル濃度は、実施例 26-41 では 2%、実施例 3-17 では 4%、実施例 42-99 では 5%、実施例 18-25 では 6% であつた。

第 I 表

| 実施例 | 延伸温度 °C | 延伸比 | デニール | 強 力 g/d | モジュラス g/d | 伸 び % | 破断 までの 仕事 GJ/m ² |
|-----|------------|------|------|------------|--------------|----------|--------------------------------------|
| 3 | 142 | 15.6 | 28 | 17.8 | 455 | 6.7 | 9.4 |
| 4 | 145 | 15.5 | 28 | 18.6 | 480 | 6.7 | 10.1 |
| 5 | 145 | 19.6 | 22 | 19.8 | 610 | 5.2 | 8.1 |
| 6 | 145 | 13.0 | 3.4 | 13.7 | 350 | 6.2 | 7.0 |
| 7 | 145 | 16.6 | 2.7 | 15.2 | 430 | 5.7 | 6.6 |
| 8 | 144 | 23.9 | 1.8 | 23.2 | 730 | 4.9 | 9.2 |
| 9 | 150 | 16.0 | 2.7 | 14.6 | 420 | 5.0 | 5.8 |
| 10 | 150 | 27.3 | 1.6 | 21.6 | 840 | 4.0 | 7.0 |
| 11 | 149 | 23.8 | 1.8 | 21.8 | 680 | 4.6 | 8.0 |
| 12 | 150 | 27.8 | 1.6 | 22.6 | 730 | 4.3 | 7.5 |
| 13 | 140 | 14.2 | 3.1 | 16.5 | 440 | 5.3 | 7.1 |
| 14 | 140 | 22.0 | 2.0 | 21.7 | 640 | 4.7 | 8.5 |
| 15 | 140 | 25.7 | 1.7 | 26.1 | 810 | 4.7 | 10.2 |
| 16 | 140 | 3.4 | 5.6 | 11.2 | 224 | 18.0 | 10.7 |
| 17 | 140 | 14.9 | 2.9 | 20.8 | 600 | 5.6 | 10.0 |
| 18 | 145 | 19.5 | 1.17 | 16.4 | 480 | 6.3 | 8.2 |

| | | | | | | | | | | | | | | | |
|----|-----|------|-------|------|-------|------|------|----|-----|------|------|------|-------|-----|------|
| 19 | 145 | 11.7 | 19.4 | 16.3 | 43.0 | 6.1 | 7.7 | 39 | 140 | 21.5 | 10.3 | 16.1 | 61.9 | 4.2 | 5.5 |
| 20 | 145 | 22.3 | 10.2 | 24.1 | 66.0 | 5.7 | 11.2 | 40 | 140 | 36.8 | 6.0 | 23.8 | 87.5 | 4.1 | 7.8 |
| 21 | 145 | 47.4 | 4.8 | 35.2 | 123.0 | 4.3 | 12.2 | 41 | 140 | 59.7 | 3.7 | 26.2 | 103.1 | 3.6 | 7.0 |
| 22 | 150 | 15.1 | 15.0 | 14.0 | 39.7 | 6.5 | 6.5 | 42 | 145 | 13.4 | 25.0 | 12.9 | 34.4 | 8.3 | 9.2 |
| 23 | 150 | 56.4 | 4.0 | 28.2 | 83.0 | 4.4 | 10.6 | 43 | 145 | 24.4 | 13.7 | 22.3 | 66.9 | 5.9 | 11.4 |
| 24 | 150 | 52.8 | 4.3 | 36.3 | 109.0 | 4.5 | 15.2 | 44 | 145 | 25.2 | 13.3 | 23.2 | 79.2 | 4.9 | 9.8 |
| 25 | 150 | 12.8 | 17.8 | 19.1 | 44.0 | 7.2 | 11.3 | 45 | 145 | 33.5 | 10.0 | 29.5 | 100.5 | 4.9 | 11.8 |
| 26 | 143 | 10.3 | 21.4 | 8.7 | 17.8 | 7.0 | 4.8 | 46 | 150 | 17.2 | 19.5 | 14.2 | 39.6 | 5.6 | 6.8 |
| 27 | 146 | 1.8 | 120.0 | 2.1 | 22 | 59.7 | 12.5 | 47 | 150 | 16.0 | 21.0 | 15.7 | 41.7 | 7.2 | 9.5 |
| 28 | 146 | 3.2 | 69.5 | 2.7 | 3.7 | 40.5 | 11.2 | 48 | 140 | 11.2 | 30.0 | 13.1 | 31.6 | 8.3 | 9.6 |
| 29 | 145 | 28.0 | 7.9 | 16.0 | 54.2 | 4.9 | 6.4 | 49 | 140 | 21.0 | 16.0 | 23.0 | 60.8 | 6.0 | 12.4 |
| 30 | 145 | 50.2 | 4.4 | 21.6 | 72.5 | 4.0 | 7.4 | 50 | 130 | 15.8 | 64.9 | 14.2 | 36.6 | 6.0 | 6.8 |
| 31 | 145 | 30.7 | 7.2 | 22.7 | 81.2 | 4.2 | 7.8 | 51 | 130 | 44.5 | 23.1 | 30.8 | 112.2 | 4.4 | 10.8 |
| 32 | 145 | 10.2 | 21.8 | 16.2 | 57.7 | 5.6 | 8.7 | 52 | 130 | 24.3 | 42.4 | 26.8 | 88.0 | 4.7 | 10.5 |
| 33 | 145 | 22.3 | 9.9 | 15.3 | 76.3 | 2.8 | 4.0 | 53 | 130 | 26.5 | 38.8 | 23.6 | 81.1 | 4.2 | 7.9 |
| 34 | 150 | 28.7 | 7.7 | 10.5 | 23.0 | 8.4 | 7.4 | 54 | 140 | 11.0 | 93.3 | 14.5 | 30.3 | 8.4 | 9.8 |
| 35 | 150 | 12.1 | 18.3 | 12.6 | 33.2 | 5.2 | 5.5 | 55 | 140 | 28.3 | 36.3 | 24.7 | 69.5 | 4.8 | 9.4 |
| 36 | 150 | 8.7 | 25.5 | 10.9 | 30.8 | 5.9 | 5.5 | 56 | 140 | 43.4 | 23.7 | 30.3 | 90.5 | 4.8 | 11.7 |
| 37 | 150 | 17.4 | 12.7 | 14.1 | 47.1 | 4.6 | 5.3 | 57 | 140 | 18.4 | 55.9 | 19.7 | 42.2 | 6.6 | 10.3 |
| 38 | 140 | 12.0 | 18.5 | 12.7 | 35.7 | 7.3 | 8.1 | 58 | 150 | 15.7 | 65.5 | 12.8 | 33.7 | 8.6 | 9.9 |

| | | | | | | | | | | | | | | | |
|----|-----|------|------|------|-------|------|------|----|-----|------|------|------|-------|------|------|
| 59 | 150 | 43.4 | 23.7 | 30.9 | 121.0 | 4.5 | 12.4 | 79 | 130 | 28.6 | 38.2 | 27.1 | 97.5 | 4.5 | 10.5 |
| 60 | 150 | 33.6 | 30.6 | 28.9 | 91.3 | 4.8 | 11.7 | 80 | 130 | 42.2 | 25.9 | 34.7 | 120.0 | 4.4 | 12.5 |
| 61 | 150 | 54.4 | 18.9 | 30.2 | 113.4 | 3.7 | 10.9 | 81 | 140 | 40.3 | 27.1 | 33.2 | 126.0 | 4.0 | 11.4 |
| 62 | 150 | 13.6 | 71.1 | 10.4 | 27.2 | 12.2 | 12.0 | 82 | 140 | 58.7 | 18.6 | 35.5 | 140.0 | 4.0 | 10.8 |
| 63 | 150 | 62.9 | 15.4 | 30.5 | 100.8 | 4.0 | 11.5 | 83 | 145 | 47.9 | 22.8 | 32.1 | 146.0 | 4.0 | 10.0 |
| 64 | 150 | 26.6 | 36.4 | 20.4 | 63.8 | 7.0 | 13.0 | 84 | 145 | 52.3 | 20.9 | 37.0 | 150.0 | 4.0 | 12.2 |
| 65 | 150 | 36.1 | 26.8 | 32.0 | 108.1 | 5.3 | 13.4 | 85 | 130 | 13.6 | 80.4 | 12.8 | 27.5 | 8.0 | 8.7 |
| 66 | 150 | 52.0 | 18.6 | 34.0 | 117.2 | 4.1 | 12.6 | 86 | 130 | 30.0 | 36.4 | 24.8 | 76.8 | 5.0 | 10.6 |
| 67 | 150 | 73.3 | 13.2 | 35.3 | 131.4 | 3.8 | 12.3 | 87 | 130 | 29.7 | 36.8 | 28.6 | 100.5 | 4.5 | 11.5 |
| 68 | 140 | 14.6 | 66.1 | 13.9 | 25.7 | 14.9 | 18.1 | 88 | 140 | 52.0 | 21.0 | 36.0 | 143.6 | 3.5 | 12.1 |
| 69 | 140 | 30.1 | 32.1 | 28.5 | 93.3 | 4.5 | 11.4 | 89 | 140 | 11.8 | 92.3 | 10.1 | 15.1 | 18.5 | 18.3 |
| 70 | 140 | 45.6 | 21.2 | 35.9 | 144.0 | 3.9 | 8.8 | 90 | 140 | 35.3 | 31.0 | 29.8 | 100.4 | 4.5 | 10.3 |
| 71 | 140 | 43.0 | 22.5 | 37.6 | 146.0 | 4.1 | 12.8 | 91 | 140 | 23.4 | 46.8 | 26.6 | 73.0 | 5.5 | 12.6 |
| 72 | 140 | 32.2 | 30.1 | 33.1 | 117.0 | 4.3 | 12.0 | 92 | 150 | 14.6 | 74.9 | 11.5 | 23.6 | 11.0 | 11.2 |
| 73 | 140 | 57.3 | 16.9 | 39.6 | 154.7 | 3.8 | 13.4 | 93 | 150 | 35.7 | 30.6 | 27.4 | 87.6 | 4.5 | 10.0 |
| 74 | 130 | 16.3 | 59.4 | 21.6 | 55.6 | 5.5 | 10.6 | 94 | 150 | 31.4 | 34.8 | 27.0 | 81.5 | 5.0 | 10.7 |
| 75 | 130 | 20.6 | 47.0 | 25.6 | 75.2 | 5.3 | 12.0 | 95 | 150 | 37.8 | 28.9 | 29.8 | 95.0 | 4.5 | 10.2 |
| 76 | 130 | 36.3 | 26.7 | 33.0 | 114.4 | 4.1 | 2.4 | 96 | 150 | 15.9 | 68.7 | 29.8 | 21.0 | 10.0 | 8.2 |
| 77 | 130 | 49.4 | 19.6 | 30.4 | 128.4 | 3.8 | 1.6 | 97 | 150 | 30.2 | 36.2 | 24.6 | 79.9 | 5.0 | 9.4 |
| 78 | 130 | 24.5 | 44.6 | 26.4 | 99.0 | 4.5 | 9.7 | 98 | 150 | 36.1 | 30.3 | 28.2 | 95.9 | 4.5 | 10.0 |
| | | | | | | | | 99 | 150 | 64.7 | 16.9 | 32.1 | 145.3 | 3.5 | 8.6 |

繊維の諸性質と方法及び材料のパラメーターとの関係を定めるため、多重線型回帰分析法により第1表のデータの統計解析を行なった。繊維の強力に関して得られた回帰方程式は以下の通りであつた。

$$\begin{aligned} \text{強力, } \varphi/d = & -84.7 + 2.00 \cdot \text{SR} + 0.49 \cdot \text{IV} + \\ & 0.0605 \cdot \text{C} \cdot \text{SR} \\ & 0.00623 \cdot \text{T} \cdot \text{SR} - 0.0156 \cdot \text{IV} \cdot \text{SR} \\ & - 0.00919 \cdot \text{SR} \cdot \text{SR} \end{aligned}$$

但し SR は延伸比

IV は重合物のデリカン中 13.5℃ に
於ける極限粘度 (dL/φ)

C はゲル中の重合物濃度、重量%

T は延伸温度℃

回帰統計値は以下の通りである。

有意水準 = 99.9%

標準誤差見積 = 3.0 φ/d

強力の観測値と回帰方程式から計算した値の比較を第1図に示す。

第2図及び第3図は、二種の重要表面上での回

帰方程式から計算された強力の等高線である。

実施例3-99の実験では、モジュラスと紡糸パラメーターとの相関は一般に強力のそれと平行関係にあつた。第4図は、繊維モジュラス対強力のプロットを示すものである。

データ、回帰方程式及び計算値と観測結果のプロットから、本発明の方法は所望の繊維性質を獲得するための実質的な調節を可能とすること及び先行技術の方法より調節可能性及び柔軟性に優れていることが理解されるであろう。

更には、これら実施例の繊維の多数に関し、強力及び/又はモジュラス値は先行技術の値より大である。ドイツ特許公開第3,004,699号及び英国特許GB 2,051,667号の先行技術方法では、調製された繊維全てについて強力は3.0 GPa (35 φ/d) 未満であり、モジュラスは100 GPa (1181 φ/d) であつた。本発明の場合、実施例21, 67, 70, 73, 82, 84及び88の繊維はこの水準を超えており、いずれか一方の性質がこの水準を超えているものは他の実施例にある。

ペンダス及び共同研究者の先行技術文献では、全ての繊維（非連続的に調製）につきモジュラスは121 GPa (1372 d/φ) であつた。本発明の場合、実施例70, 71, 73, 82, 83, 84, 88及び99の連続繊維がこの水準を超えた。

実施例71の繊維では、破断荷重の10%の長期荷重下23℃にてクリープ抵抗性を更に試験した。クリープは下記の通り定義される。

$$\text{クリープ} \% = 100 \times (A(s, t) - B(s)) / B(s)$$

但し B(s) は荷重適用直後の試験部分の長さであり、

A(s, t) は荷重 S 適用後の時間 t に於ける試験部分の長さであり、

A 及び B は共に荷重の関数であり、A は時間 t の関数でもある。

比較のため、商業ナイロンタイヤコード（6 デニール、強力 9.6 φ/d ）と米国特許出願セリアル番号第225,288号（1981年1月15日出願）に従つて表面成長させその後で熱延伸して調製したポリエチレン繊維（10 デニール、強力 4.15 φ/d ）のクリープ試験を同様に行なつた。

試験結果を第1表に示す。

第1表

23℃に於けるクリープ抵抗

荷重：破断荷重の10%

クリープ %

| 荷重適用後 の時間、日 | 実施例71 の繊維 | 比較用のナイロ ンタイヤコード | 表面成長及び延 伸した ポリエチレン |
|----------------|--------------|--------------------|--------------------------|
| 1 | 0.1 | 4.4 | 1.0 |
| 2 | 0.1 | 4.6 | 1.2 |
| 6 | — | 4.8 | 1.7 |
| 7 | 0.4 | — | — |
| 9 | 0.4 | — | — |
| 12 | — | 4.8 | 2.1 |
| 15 | 0.6 | 4.8 | 2.5 |
| 19 | — | 4.8 | 2.9 |
| 21 | 0.8 | — | — |
| 22 | — | 4.8 | 3.1 |
| 25 | 0.8 | — | — |
| 26 | — | 4.8 | 3.6 |
| 28 | 0.9 | — | — |

| | | | |
|----|------|-----|-----|
| 32 | 0.9 | — | — |
| 33 | — | 4.8 | 4.0 |
| 35 | 1.0 | — | — |
| 39 | 1.4 | — | — |
| 40 | — | 4.9 | 4.7 |
| 43 | 1.4 | — | — |
| 47 | 1.4 | — | — |
| 50 | — | 4.9 | 5.5 |
| 51 | 1.4 | — | — |
| 57 | — | 4.9 | 6.1 |
| 59 | 1.45 | — | — |

実施例71の繊維は、破断荷重の10%に等しい長期荷重下、23℃での50日間のクリープが1.4%であることが判る。比較用の商業ナイロンタイヤコード及び表面成長ポリエチレン繊維の同様な試験条件下でのクリープは5%であつた。

実施例64、70及び71の繊維の融点及び気孔率を測定した。融点はデュポン990差動熱量計を用いて測定された。試料をアルゴン雰囲気中

10℃/分の速度で加熱した。更には、実施例64、70及び71の繊維の調製出発原料のポリエチレン粉の融点を測定した。

繊維の気孔率は、密度勾配技術を用いてそれらの密度を測定し、同一出発ポリエチレン粉から調製した圧縮成形ブラックの密度と比較して決定した。(圧縮成形ブラックの密度は960 kg/m³であつた。)

気孔率は以下のようにして計算した。

$$\text{気孔率} \% = \frac{960 - \text{繊維密度, kg/m}^3}{960}$$

結果は以下の通りであつた。

| 試料 | 融点℃ | 繊維密度(kg/m ³) | 気孔率 |
|----------|-----|--------------------------|-----|
| ポリエチレン粉 | 138 | — | — |
| 実施例64の繊維 | 149 | 982 | 0 |
| 実施例70の繊維 | 149 | 976 | 0 |
| 実施例71の繊維 | 151 | 951 | 1 |

実施例64、70及び71の繊維が示す性質の細々の水準及び組合せ、すなわち少くとも30g/dの強力、1000g/dを超えるモジュラス、少く

とも7.5 GJ/m³の破断までの仕事及び50日間でも未満のクリープ(23℃、破断荷重の10%にて)、少くとも147℃の融点及び10%未満の気孔率は今日まで達成されなかつたと思われる。

以下の実施例では、繊維性質に及ぼす第2溶剤の影響について説明する。

実施例100-108

実施例2に記載のように繊維試料を調製したが、次の諸点を変更した。ヘリコーン混合機の底部排出開口部を採用して重合物溶液を先ずギアポンプに供給し、続いて単孔円錐形紡糸ダイに供給した。紡糸ダイの断面は、入口径の10mmから出口径の1mmまで7.5°の均一なテーパを付けた。ギアポンプ速度は、ダイへの重合物溶液の供給速度が5.84 cm³/分となるように設定した。押出された溶液フィラメントを、紡糸ダイの下部20cmに位置する水浴に通して急冷し、ゲル状態にした。ゲルフィラメントを7.3メートル/分の速度でボビン上に連続的に巻取つた。

ゲル繊維のボビンを室温にて数種の相異なる溶剤に浸漬し、ゲルの液体成分であるパラフィン油を置換した。溶剤及びその沸点は次の通りである。

| 溶 剤 | 沸 点 ℃ |
|------------|-------|
| ジエチルエーテル | 34.5 |
| n-ペンタン | 36.1 |
| 塩化メチレン | 39.8 |
| 三塩化三フッ化エタン | 47.5 |
| n-ヘキサン | 68.7 |
| 四塩化炭素 | 76.8 |
| n-ヘプタン | 98.4 |
| ジオキサン | 101.4 |
| トルエン | 110.6 |

溶剤置換ゲル繊維を室温で空気乾燥した。ゲル繊維を乾燥すると各ケース共横寸法が実質的に収縮した。驚くべきことに、キセロゲル繊維の形状及び表面組織は、第2溶剤の沸点にはほぼ比例して平滑な円筒形状から次第にそれることが観察された。すなわち、ジエチルエーテルから乾燥した繊維は実質的に円筒状であつたのに対し、トルエン

第 1 表

130℃で延伸したキセロゲル繊維の諸性質

供給速度：2.0 cm/分

| 実施例 | 第2溶剤 | 延伸比 | 強 力 g/d | モジュラス g/d | 伸び % | 破断ま での 仕事 |
|-----|----------|-----|------------|--------------|---------|-----------------|
| 100 | TCTFE | 160 | 23.3 | 740 | 5.0 | 6.5 |
| 101 | TCTFE | 218 | 29.4 | 850 | 4.5 | 8.1 |
| 102 | TCTFE | 321 | 35.9 | 1240 | 4.5 | 9.1 |
| 103 | TCTFE | 402 | 37.4 | 1540 | 3.9 | 9.2 |
| 104 | TCTFE | 493 | 39.8 | 1580 | 4.0 | 9.6 |
| 105 | n-hexane | 243 | 28.4 | 1080 | 4.8 | 8.0 |
| 106 | n-hexane | 265 | 29.9 | 920 | 5.0 | 9.4 |
| 107 | n-hexane | 320 | 31.9 | 1130 | 4.5 | 8.7 |
| 108 | n-hexane | 337 | 32.0 | 1140 | 4.5 | 8.4 |

実施例110

実施例3-99の手に従い、極限粘度
12.8(デリカン中、135℃)分子量およそ
 2.1×10^6 のアイソタクテックポリプロピレン
12.8gの8重量%溶液をパラフィン油中200

から乾燥した繊維の断面は「C」状であつた。

第2溶剤としてTCTFEとn-ヘキサンを用いて調製したキセロゲル繊維を、各130℃にて繊維が破断するまで延伸比を少しずつ増加させて延伸し、更に比較した。得られた繊維の引張り性質の測定結果は第1表に示す通りである。

第2溶剤としてTCTFEを用いて調製したキセロゲル繊維は、延伸比49/1まで連続延伸可能であり、一方n-ヘキサンをを用いて調製したキセロゲル繊維が連続延伸可能なのは延伸比33/1までである。TCTFE第2溶剤を用いて調製した延伸繊維は、最大延伸比にて強力39.8g/d、モジュラス1580g/d、破断までの仕事9.6GJ/m³であつた。これに対し第2溶剤としてn-ヘキサンをを用いて得られた結果は強力32.0g/d、モジュラス1140g/d、破断までの仕事8.4GJ/m³であつた。

℃にて調製した。ゲル繊維を6.1メートル/分にて紡糸した。パラフィン油をTCTFEと溶剤置換し、ゲル繊維を室温で乾燥した。乾燥繊維を供給ロール速度2cm/分にて25/1に延伸した。延伸は160℃で1時間にわたり連続的に行なつた。

繊維の諸性質は次の通りであつた。

| | |
|---------|---|
| デニール | 105 |
| 強 力 | 9.6 g/d |
| モジュラス | 164 g/d |
| 伸 び | 115% |
| 破断までの仕事 | $9.2 \times 10^9 \text{ J/m}^3$ (9280 インチ・ポンド/立方インチ) |

実施例111-486

実施例2に於けるように一連のキセロゲル繊維試料を調製したが、溶解流れ速度を調節するためギアポンプを使用した。また下配の材料及び方法のパラメーターを種々変更した。

- a ポリエチレンIV(分子量)
- b 重合体ゲル濃度
- c ダイの出口径

- d ダイ夾角(円錐状オリフィス)
- e 紡糸温度
- f 溶解流れ速度
- g 急冷距離
- h ゲル繊維巻取速度
- i キセロゲル繊維デニール

調製された各キセロゲル繊維試料を、窒素シールした長さ1.5メートルの熱管内で延伸し、繊維入口を100℃に、繊維出口を140℃に維持した。熱管への繊維供給速度は4cm/分であつた。(これらの条件下では実際の繊維温度は入口から15cm離れた場所での管壁の1℃以内であつた。)延伸比を系統的に増大させて各試料を連続延伸した。これらの実験の独立変数を以下に要約する。

重合体極限粘度(dL/g)

| |
|---------------------------|
| 11.5-実施例172-189, 237-241, |
| 251-300, 339-371 |
| 15.5-実施例111-126, 138-140, |
| 167-171, 204-236, |
| 242-243, 372-449, 457-459 |

1.7.7-実施例127-137, 141-166,
190-203, 244-250,
301-338

2.0.9-実施例450-456, 467-486

ゲル濃度

5%-実施例127-137, 141-149, 167
-171, 190-203, 244-260,
274-276, 291-306, 339-371

6%-実施例111-126, 138-140, 204
-236, 242-243, 372-418,
431-486

7%-実施例150-166, 172-189, 237
-241, 261-273, 277-290,
307-338

ダイ径

インチ ミリメートル

0.04 1 実施例167-171, 237-
241, 244-260, 274
-276, 282-290,
301-306, 317-338,

紡糸速度

180℃-実施例172-203, 237-241,
301-322, 339-371

200℃-実施例111-126, 138-140,
167-171, 204-236, 242
-243, 372-486

220℃-実施例127-137, 141-166,
244-300, 232-338,

溶液流速 (cm³/分)

2.92±0.02-実施例116-122, 135-145
150-152, 162-166,
172-173, 196-201,
214-222, 237, 240,
242-245, 251-255,
260-265, 277-284,
288-293, 301, 304-
306, 310-312, 318-
320, 347-360, 368-
370, 372, 395-397,
401-407, 412-414,

インチ ミリメートル

0.08

2

366-371, 及び460-
466

実施例111-166, 172-
236, 242, 243, 261
-273, 277-281,
291-300, 307-316,
339-365, 372-459,
及び467-486

ダイ角 (度)

0°-実施例127-137, 141-149, 261
-281, 307-316, 339-365,
419-430

7.5°-実施例111-126, 138-140, 167
-171, 204-243, 251-260,
301-306, 317-338, 372-
418, 431-486

15°-実施例150-166, 172-203, 244-
250, 282-300, 366-371

419-424, 450-459,
467-481

4.37±0.02-実施例204-208, 230-236,
377-379, 408-411,

5.85±0.05-実施例111-115, 123-134,
146-149, 153-161,

167-171, 180-195,

202-203, 209-213,

223-229, 238-239,

241, 256-259, 266-

276, 285-287, 294-

300, 302-303, 307-

309, 315-317, 321-

326, 335-338, 361-

367, 371, 373-376,

392-394, 398-400,

415-418, 431-433,

482-486

6.07

-実施例339-346

8.76

-実施例380-391

8.88 - 実施例246-250

467-486

1171±0.03 - 実施例434-437, 445-449

22.5 572 307-312, 339-349

23.6 600 111-115, 138-140

17.29 - 実施例438-440

24.0 610 141-157, 174-182,

199-203, 209-221,

244-245, 287-292,

297-300, 303-306,

319-322, 331-338,

372, 392-394,

412-418, 460-466

急 冷 距 離

インチ ミリメートル 実施例

5.5 140 116-126

6.0 152 127-137, 158-166,

172-173, 183-198,

222-229, 240-243,

246-259, 282-286,

293-296, 301, 302,

323-330, 366-368,

398-407, 419-430

6.5 165 268-273, 277-281

7.7 196 167-171

13.0 330 450-453

14.5 368 377-391

15.0 381 230-236, 408-411,

431-449, 454-456,

以上の各種条件全ての下で、巻取り速度は90から162.1mm/分、キセロゲル繊維デニールは98から1613に、延伸比は5から174に、強力は9から46g/デニールに、引張りモジュラスは218から1700g/デニールに、伸びは2.5から29.4%に、破断までの仕事は1から27GJ/m⁵に変化した。

強力が少くとも30g/デニール(2.5GPa)、モジュラスが少くとも1000g/デニール(85

GPa)の繊維を製造する各実施例の結果を第IV表に示す。

第 IV 表

| 実施例 | キセロゲル繊維デニール | 延 伸 繊 維 の 諸 性 質 | | | | 破断までの仕事 (GJ/m ³) |
|-----|-------------|-----------------|--------------|----------------|----------|---------------------------------|
| | | 延 伸 比 | 強 力 g/den | モジュラス g/den | 伸 び % | |
| 113 | 1599. | 50. | 31. | 1092. | 4.0 | 12. |
| 114 | 1599. | 57. | 34. | 1356. | 3.6 | 12. |
| 115 | 1599. | 72. | 37. | 1490. | 3.5 | 13. |
| 119 | 1837. | 63. | 35. | 1257. | 4.2 | 11. |
| 122 | 1289. | 37. | 32. | 988. | 4.5 | 14. |
| 126 | 440. | 41. | 31. | 1051. | 4.5 | 13. |
| 128 | 1260. | 28. | 31. | 816. | 5.5 | 16. |
| 130 | 1260. | 33. | 33. | 981. | 4.5 | 15. |
| 131 | 1260. | 43. | 35. | 1179. | 4.0 | 14. |
| 132 | 1260. | 40. | 37. | 1261. | 4.5 | 16. |
| 133 | 1260. | 39. | 30. | 983. | 4.0 | 11. |
| 134 | 1260. | 53. | 36. | 1313. | 4.0 | 13. |
| 135 | 282. | 26. | 29. | 1062. | 3.5 | 10. |
| 136 | 282. | 26. | 30. | 1034. | 3.5 | 1. |
| 137 | 282. | 37. | 30. | 1261. | 3.5 | 10. |

| 実施例 | キセロゲル繊維デニール | 延 伸 比 | 強 力 | モ ジ ュ ラ ス | 伸 び | 破断までの仕事 |
|-----|-------------|-------|-------|-----------|-----|----------------------|
| | | | g/den | g/den | % | (GJ/m ³) |
| 140 | 168. | 23. | 26. | 1041. | 3.5 | 9. |
| 145 | 568. | 40. | 30. | 1157. | 4.0 | 12. |
| 146 | 231. | 21. | 32. | 763. | 4.0 | 14. |
| 147 | 231. | 23. | 36. | 1175. | 4.2 | 16. |
| 148 | 231. | 22. | 33. | 1131. | 4.0 | 15. |
| 149 | 231. | 19. | 31. | 1090. | 4.0 | 13. |
| 151 | 273. | 31. | 28. | 1117. | 3.5 | 10. |
| 157 | 1444. | 64. | 29. | 1182. | 3.0 | 10. |
| 160 | 408. | 35. | 30. | 1124. | 4.0 | 12. |
| 164 | 1385. | 36. | 32. | 1210. | 4.0 | 12. |
| 166 | 1385. | 39. | 33. | 1168. | 4.0 | 12. |
| 168 | 344. | 26. | 30. | 721. | 5.0 | 13. |
| 169 | 344. | 40. | 32. | 1188. | 4.0 | 12. |
| 170 | 344. | 26. | 30. | 1060. | 4.0 | 9. |
| 171 | 344. | 29. | 31. | 1172. | 4.0 | 11. |
| 179 | 1017. | 68. | 29. | 1179. | 4.0 | 11. |
| 182 | 352. | 65. | 33. | 1146. | 3.7 | 13. |

| 実施例 | キセロゲル繊維デニール | 延伸比 | 強 力 g/den | モジュラス g/den | 伸 び % | 破断までの仕事 (GJ/m^2) |
|-----|-------------|-----|----------------|------------------|----------|-------------------------|
| 189 | 1958. | 44. | 27. | 1050. | 3.5 | 10. |
| 195 | 885. | 59. | 31. | 1150. | 4.0 | 11. |
| 201 | 496. | 33. | 29. | 1082. | 4.0 | 11. |
| 206 | 846. | 37. | 31. | 955. | 4.5 | 12. |
| 208 | 846. | 63. | 35. | 1259. | 3.5 | 13. |
| 212 | 368. | 55. | 39. | 1428. | 4.5 | 17. |
| 213 | 368. | 49. | 35. | 1311. | 4.0 | 14. |
| 220 | 1200. | 81. | 34. | 1069. | 4.0 | 13. |
| 221 | 1200. | 60. | 30. | 1001. | 4.0 | 11. |
| 227 | 1607. | 42. | 30. | 1050. | 4.0 | 12. |
| 228 | 1607. | 47. | 30. | 1114. | 3.5 | 10. |
| 229 | 1607. | 53. | 35. | 1216. | 4.0 | 13. |
| 233 | 1060. | 34. | 30. | 914. | 4.5 | 12. |
| 235 | 1060. | 50. | 37. | 1279. | 4.1 | 14. |
| 236 | 1060. | 74. | 45. | 1541. | 4.0 | 19. |
| 245 | 183. | 23. | 26. | 1014. | 4.0 | 11. |
| 247 | 247. | 16. | 30. | 1005. | 4.5 | 14. |
| 248 | 247. | 10. | 30. | 1100. | 4.0 | 11. |

| 実施例 | キセロゲル繊維デニール | 延伸比 | 強 力 g/den | モジュラス g/den | 伸 び % | 破断までの仕事 (GJ/m^2) |
|-----|-------------|-----|----------------|------------------|----------|-------------------------|
| 249 | 247. | 11. | 31. | 1132. | 4.0 | 12. |
| 250 | 247. | 19. | 37. | 1465. | 3.8 | 15. |
| 251 | 165. | 34. | 31. | 1032. | 4.5 | 13. |
| 252 | 165. | 33. | 31. | 998. | 4.5 | 13. |
| 254 | 165. | 41. | 31. | 1116. | 4.0 | 11. |
| 255 | 165. | 40. | 29. | 1115. | 4.0 | 10. |
| 272 | 1200. | 41. | 24. | 1122. | 3.0 | 8. |
| 273 | 1200. | 64. | 27. | 1261. | 2.5 | 7. |
| 274 | 154. | 27. | 30. | 854. | 4.5 | 13. |
| 275 | 154. | 44. | 32. | 1063. | 4.5 | 12. |
| 276 | 154. | 38. | 30. | 1054. | 4.0 | 10. |
| 280 | 291. | 39. | 30. | 978. | 4.0 | 12. |
| 281 | 291. | 43. | 29. | 1072. | 4.0 | 11. |
| 284 | 254. | 30. | 32. | 1099. | 4.5 | 14. |
| 308 | 985. | 27. | 30. | 900. | 4.3 | 12. |
| 309 | 985. | 34. | 35. | 1210. | 3.8 | 12. |
| 311 | 306. | 30. | 31. | 990. | 4.4 | 14. |
| 312 | 306. | 30. | 32. | 1045. | 4.0 | 15. |

| 実施例 | キセロゲル繊維デニール | 延伸比 | 強 力 g/den | モジュラス g/den | 伸 び % | 破断までの仕事 (GJ/m ³) |
|-------|-------------|------|--------------|----------------|----------|---------------------------------|
| 3 1 4 | 1 2 3 4. | 4 5. | 3 7. | 1 3 2 0. | 4.0 | 1 2. |
| 3 1 5 | 3 4 4. | 2 5. | 3 0. | 9 7 0. | 4.0 | 1 1. |
| 3 1 7 | 2 5 4. | 2 9. | 3 2. | 1 2 7 0. | 3.5 | 1 1. |
| 3 2 0 | 1 9 0. | 2 9. | 3 0. | 1 0 6 0. | 4.0 | 1 2. |
| 3 2 2 | 3 0 7. | 2 5. | 2 9. | 1 0 3 0. | 4.0 | 1 1. |
| 3 2 3 | 3 4 0. | 2 5. | 3 4. | 1 2 9 3. | 4.1 | 1 5. |
| 3 2 4 | 3 4 0. | 2 3. | 3 3. | 9 9 6. | 4.4 | 1 4. |
| 3 2 5 | 3 4 0. | 3 0. | 3 7. | 1 2 4 1. | 4.1 | 1 5. |
| 3 2 6 | 3 4 0. | 3 5. | 3 9. | 1 4 8 0. | 3.7 | 1 4. |
| 3 2 7 | 3 7 3. | 2 4. | 3 0. | 9 2 0. | 4.5 | 1 4. |
| 3 2 8 | 3 7 3. | 2 7. | 3 4. | 1 0 8 0. | 4.5 | 1 6. |
| 3 2 9 | 3 7 3. | 3 0. | 3 6. | 1 3 4 9. | 4.0 | 1 4. |
| 3 3 0 | 3 7 3. | 3 5. | 3 7. | 1 3 7 7. | 3.9 | 1 4. |
| 3 3 2 | 2 1 8. | 3 4. | 3 5. | 1 3 2 0. | 3.9 | 1 4. |
| 3 3 3 | 2 1 8. | 3 0. | 3 7. | 1 3 6 4. | 4.0 | 1 6. |
| 3 3 4 | 2 1 8. | 3 0. | 3 1. | 1 1 7 2. | 3.9 | 1 2. |
| 3 3 5 | 3 2 6. | 2 6. | 3 7. | 1 2 6 0. | 4.5 | 1 6. |
| 3 3 6 | 3 2 6. | 3 0. | 3 9. | 1 3 8 7. | 4.2 | 1 6. |

| 実施例 | キセロゲル繊維デニール | 延伸比 | 強 力 g/den | モジュラス g/den | 伸 び % | 破断までの仕事 (GJ/m ³) |
|-------|-------------|------|--------------|----------------|----------|---------------------------------|
| 3 3 7 | 3 2 6. | 4 2. | 4 2. | 1 4 5 4. | 4.0 | 1 8. |
| 3 3 8 | 3 2 6. | 4 2. | 3 7. | 1 4 4 0. | 3.9 | 1 5. |
| 3 3 9 | 3 4 9. | 5 5. | 2 9. | 1 3 3 0. | 3.3 | 9. |
| 3 4 5 | 3 4 9. | 3 1. | 2 9. | 1 0 0 7. | 4.5 | 1 4. |
| 3 4 6 | 3 4 9. | 5 1. | 3 4. | 1 1 6 5. | 4.3 | 1 4. |
| 3 5 7 | 7 7 2. | 4 5. | 3 1. | 9 9 0. | 4.4 | 1 6. |
| 3 5 8 | 7 7 2. | 5 1. | 2 7. | 1 3 5 6. | 3.0 | 1 1. |
| 3 5 9 | 7 7 2. | 5 8. | 3 2. | 1 2 4 0. | 3.7 | 1 2. |
| 3 6 0 | 7 7 2. | 5 9. | 3 3. | 1 2 2 3. | 3.8 | 1 3. |
| 3 6 4 | 2 9 3. | 4 7. | 3 8. | 1 4 0 7. | 4.5 | 1 7. |
| 3 7 5 | 1 6 1 3. | 5 0. | 3 0. | 9 6 0. | 4.1 | 1 1. |
| 3 7 9 | 7 9 1. | 4 6. | 3 2. | 1 1 1 0. | 3.9 | 1 2. |
| 3 8 2 | 1 0 5 6. | 6 8. | 3 4. | 1 2 8 0. | 3.7 | 1 2. |
| 3 8 3 | 9 2 1. | 5 1. | 3 1. | 1 0 9 0. | 4.0 | 1 4. |
| 3 8 6 | 1 0 5 7. | 8 9. | 3 4. | 1 2 5 0. | 3.8 | 1 3. |
| 3 8 7 | 9 8 4. | 5 9. | 3 3. | 1 0 1 0. | 4.3 | 1 4. |
| 3 9 4 | 2 3 0. | 2 9. | 3 1. | 9 8 2. | 4.3 | 1 3. |
| 4 0 0 | 4 2 7. | 3 2. | 3 0. | 9 7 0. | 4.1 | 1 2. |

| 実施例 | キセロゲル繊維デニール | 延伸比 | 強 力 g/den | モジュラス g/den | 伸 び % | 破断までの仕事 (GJ/m^3) |
|-----|-------------|-------|-----------------------|-------------------------|----------|--------------------------------|
| 405 | 1585. | 3.9. | 3.3. | 1124. | 3.6 | 2.4. |
| 407 | 1585. | 17.4. | 3.2. | 1040. | 4.0 | 1.3. |
| 418 | 1370. | 5.1. | 3.3. | 1160. | 3.7 | 1.1. |
| 419 | 344. | 2.3. | 3.0. | 1170. | 3.8 | 1.1. |
| 421 | 1193. | 3.0. | 3.1. | 880. | 4.6 | 1.4. |
| 422 | 1193. | 3.9. | 3.5. | 1220. | 3.9 | 1.3. |
| 423 | 1193. | 5.1. | 3.4. | 1310. | 3.4 | 1.1. |
| 424 | 1193. | 5.0. | 3.6. | 1390. | 3.6 | 1.3. |
| 426 | 1315. | 3.2. | 3.0. | 860. | 4.4 | 1.2. |
| 427 | 1315. | 4.2. | 3.3. | 1160. | 3.9 | 1.3. |
| 428 | 1315. | 4.6. | 3.4. | 1170. | 3.8 | 1.3. |
| 429 | 395. | 1.9. | 3.5. | 640. | 4.5 | 1.2. |
| 430 | 395. | 2.5. | 3.1. | 1100. | 3.9 | 1.3. |
| 435 | 1455. | 3.6. | 3.1. | 920. | 4.3 | 1.2. |
| 436 | 1455. | 4.3. | 3.1. | 1120. | 3.6 | 1.1. |
| 437 | 1455. | 5.1. | 3.3. | 1060. | 3.3 | 1.1. |
| 440 | 1316. | 3.7. | 3.2. | 1130. | 4.0 | 1.3. |
| 441 | 453. | 3.1. | 3.2. | 990. | 4.7 | 1.4. |

| 実施例 | キセロゲル繊維デニール | 延伸比 | 強 力 g/den | モジュラス g/den | 伸 び % | 破断までの仕事 (GJ/m^3) |
|-----|-------------|------|-----------------------|-------------------------|----------|--------------------------------|
| 442 | 453. | 4.9. | 3.9. | 1320. | 4.4 | 1.8. |
| 443 | 453. | 3.4. | 3.3. | 1060. | 4.4 | 1.3. |
| 444 | 453. | 5.5. | 3.6. | 1410. | 3.6 | 1.4. |
| 446 | 402. | 2.8. | 3.0. | 1107. | 4.0 | 1.1. |
| 447 | 402. | 2.2. | 3.0. | 870. | 5.0 | 1.4. |
| 448 | 402. | 3.4. | 3.6. | 1175. | 4.3 | 8. |
| 449 | 402. | 3.8. | 3.7. | 1256. | 4.3 | 1.5. |
| 451 | 461. | 3.3. | 3.3. | 1070. | 4.4 | 1.4. |
| 452 | 461. | 3.8. | 3.5. | 1130. | 4.1 | 1.3. |
| 453 | 461. | 4.0. | 3.5. | 1220. | 3.7 | 1.2. |
| 454 | 64. | 1.4. | 3.4. | 1080. | 4.7 | 1.3. |
| 455 | 64. | 1.7. | 3.5. | 1263. | 3.4 | 1.1. |
| 456 | 64. | 2.6. | 4.0. | 1453. | 3.8 | 1.2. |
| 460 | 268. | 3.2. | 3.5. | 1220. | 4.3 | 1.5. |
| 462 | 268. | 2.9. | 3.4. | 1100. | 4.2 | 1.4. |
| 463 | 268. | 3.2. | 3.4. | 1110. | 4.1 | 1.6. |
| 464 | 268. | 4.3. | 4.0. | 1390. | 3.9 | 1.5. |
| 465 | 420. | 5.3. | 4.1. | 1550. | 3.7 | 1.6. |

| 実施例 | キセロゲル繊維デニール | 延伸比 | 強 力 ψ/den | モジュラス ψ/den | 伸 び $\%$ | 破断までの仕事 (GJ/m ³) |
|-----|-------------|-----|--------------------------|----------------------------|-------------|---------------------------------|
| 466 | 420. | 27. | 31. | 1010. | 4.0 | 12. |
| 467 | 371. | 24. | 31. | 960. | 4.4 | 13. |
| 468 | 371. | 63. | 45. | 1560. | 3.9 | 17. |
| 470 | 1254. | 40. | 35. | 1100. | 4.1 | 13. |
| 471 | 1254. | 43. | 37. | 1190. | 4.0 | 14. |
| 472 | 1254. | 45. | 38. | 1320. | 4.0 | 14. |
| 473 | 1254. | 66. | 39. | 1600. | 3.5 | 13. |
| 474 | 210. | 44. | 43. | 1700. | 3.5 | 15. |
| 475 | 210. | 21. | 34. | 1170. | 4.0 | 12. |
| 476 | 210. | 27. | 38. | 1420. | 3.6 | 14. |
| 479 | 1227. | 50. | 34. | 1180. | 4.1 | 14. |
| 480 | 1227. | 48. | 33. | 1140. | 4.1 | 13. |
| 481 | 1227. | 44. | 35. | 1230. | 4.1 | 14. |
| 483 | 1294. | 29. | 31. | 1000. | 4.3 | 13. |
| 484 | 1294. | 42. | 36. | 1350. | 3.7 | 14. |
| 485 | 340. | 26. | 32. | 1160. | 3.8 | 11. |
| 486 | 340. | 18. | 27. | 1020. | 4.1 | 11. |

繊維性質と方法及び材料のパラメーターとの関係を定めるため、第IV表に表記の実施例を含め、実施例111-486の全データを、多重線形回帰分析法により統計分析した。繊維強力に関して得られた回帰方程式は以下の通りであった。

$$\begin{aligned}
 \text{強力, } \psi/d = & 11.88 + 2.221 \text{ IV}' + 1.147 \text{ C}' + \\
 & 1.948 \text{ TM}' + 0.822 \text{ Q}' - 1.167 \text{ L}' \\
 & - 2.438 \text{ DO}' + 0.532 \text{ SR} - 0.726 \\
 & \text{IV}' \text{ DA}' + 1.399 \text{ IV}' \text{ TM}' + 0.534 \\
 & \text{IV}' \text{ L}' + 0.046 \text{ IV}' \text{ SR} - 0.754 \\
 & \text{C}' \text{ DA}' - 0.391 \text{ C}' \text{ Q}' - 0.419 \text{ C}' \text{ DO}' \\
 & - 1.327 \text{ D}' \text{ TM}' + 0.366 \text{ D}' \text{ L}' - \\
 & 0.577 \text{ DA}' \text{ TM}' - 0.790 \text{ DA}' \text{ Q}' - \\
 & 0.034 \text{ DA}' \text{ SR} - 0.049 \text{ TM}' \text{ SR} + \\
 & 0.809 \text{ Q}' \text{ L}' - 0.313 \text{ Q}' \text{ DO}' - 0.344 \\
 & (\text{IV}')^2 + 0.115 (\text{L}')^2 + 0.564 \\
 & (\text{DO}')^2 - 0.00237 (\text{SR}^2)
 \end{aligned}$$

但し、 $\text{IV}' = (\text{重合物IV, } dL/\rho - 14.4) / 3.1$

$\text{C}' = \text{ゲル濃度} \% - 6$

$\text{TM}' = (\text{紡糸温度} ^\circ\text{C} - 200) / 20$

$\text{Q}' = (\text{紡糸流速} \text{cc/分} - 4.38) / 1.46$

$\text{L}' = (\text{急冷距離インチ} - 15) / 9$

$\text{DO}' = 1.4427 \log(\text{キセロゲル繊維デニール} / 500)$

$\text{SR} = \text{延伸比}(\text{キセロゲル繊維デニール} / \text{延伸繊維デニール})$

$\text{DA}' = (\text{ダイ角度} ^\circ - 7.5) / 7.5$

$\text{D}' = (\text{ダイ出口径インチ} - 0.06) / 0.02$

該回帰分析の統計量は以下の通りである。

F比(26346) = 69

有意水準 = 99.9 + %

標準誤差見積 = 2.6 グラム/デニール

強力を ψ/d 増大させるために要する因子の変化の大きさを考慮すると実験空間の中心部付近に於けるこれらの諸効果は疊約できるが、結果は以下の通りである。

| 因 子 | 強力を1 g/d 増大させるために 要する因子変化 | |
|-------------|--------------------------------|-------------------|
| I V | +1 | dL/g |
| 濃度 | +1 | 重量% |
| 紡糸温度 | +10 | ℃ |
| 紡糸速度 | ±(サドル) | $\alpha/\text{分}$ |
| ダイ径 | -0.010 | インチ |
| ダイ角度 | -2 | 度 |
| 急冷距離 | -4 | インチ |
| キセロゲル繊維デニール | -25 | |
| 延伸比 | +2/1 | |

重合物 I V の増大、ゲル濃度の増大、紡糸温度の上昇、ダイ径の減少、急冷距離の減少、キセロゲル繊維径の減少、延伸比の増大及び 90°ダイ角度（真直な毛細管）により繊維の強力は増大した。

本発明の方法は、所望の繊維性質を獲得するための実質的な調節を可能とすること及び調節可能性及び柔軟性が先行技術のそれよりも優れていることが理解されるであろう。

これらの実験に於て、繊維モジュラスに対する

方法パラメーターの効果は、これら変数の強力に対する効果に一般に平行する。繊維モジュラスと強力との相関関係は以下の通りであつた。

$$\text{モジュラス } g/d = 42 (\text{強力 } g/d) - 258$$

モジュラスと強力との相関の有意性は 99.99% であつた。モジュラスの標準誤差見積りは 107 g/d であつた。

これらの実施例の繊維のうち、多数のものが先行技術の方法で得られたものより高い強力及び／又は高いモジュラスを示したことは指差されねばならない。

密度及び気孔率を、数種のキセロゲル及び延伸繊維につき測定した。

| 実施例 | キセロゲル繊維 | | 延伸繊維 | |
|-----|----------------|----------|----------------|----------|
| | 密度 kg/m^3 | 気孔率 % | 密度 kg/m^3 | 気孔率 % |
| 115 | 934 | 2.7 | — | — |
| 122 | 958 | 0.2 | 965 | 0 |
| 126 | 958 | 0.2 | — | — |
| 182 | 906 | 5.6 | 940 | 2.1 |

これら試料の気孔率は、前記の先行技術方法でのそれらと比較して実質的に低かつた。

実施例 487-583

以下のマルチフィラメントの紡糸及び延伸に関する実施例では、実施例 2 に記載のように重合物溶液を調製した。ギアポンプを用いて溶液の流速を調節しながら、該溶液を 16 孔紡糸ダイに通して紡糸した。紡糸ダイの孔は長さ対径の比が 25/1 の真直な毛細管であつた。各毛細管の前部には尖角 60° の円錐状入口部を設けた。

マルチフィラメント溶液ヤーンを、紡糸ダイのすぐ下に位置する水浴に通すことにより、急冷してゲル状態にした。ゲルヤーンを孔あきダイチューブ上に巻取つた。

実施例 485-495

マルチフィラメントヤーンの一部「乾燥延伸」

ゲルヤーンの巻取りチューブを大型ソックスレー装置内で TCTFE で抽出し、ゲルの液体成分であるパラフィン本溶媒と置き換えた。ゲル繊維をチューブから巻戻し、窒素で TCTFE 溶剤を蒸

発させた。

乾燥キセロゲルヤーンを低速供給ゴダット及び遊びロールで、窒素シールした熱管を経て、高速駆動の第 2 ゴダット及び遊びロール上を通して延伸した。延伸糸を巻取機に集めた。

ヤーンが供給ゴダットを出て熱管に入る前の間にヤーンは一部延伸（約 2/1）されることが注目された。総括延伸比、すなわちゴダットの表面速度間の比を以下に記す。

実施例 487-495 では、16 フィラメント紡糸ダイの各孔の径は 1 ミリメートル（0.040 インチ）であり、紡糸温度 220℃（熱管内での）延伸温度 140℃、延伸中の供給ロール速度は 4 cm/分であつた。実施例 487-490 の重合物 I V は 17.5 であり、ゲル濃度は 7 重量%であつた。実施例 491-495 の重合物 I V は 22.6 であつた。ゲル濃度は、実施例 491 では 9 重量%、実施例 492-493 では 8 重量%、実施例 494 及び 495 では 6 重量%であつた。ダイ表面から急冷浴までの距離は、実施例 487、488、499、

及び495では7.52mm(3インチ)、実施例
490-493では15.2mm(6インチ)であつた。
その他の紡糸条件及び最終ヤーンの諸性質は次の
通りであつた。

ヤ ー ン の 諸 性 質

| 実施例 | 紡糸速度 α /分-フィラメント | ゲル繊維巻取速度 α /分 | 延伸比 | デニール | 強 力 g/d | モジュラス g/d | 伸 び % | 破断までの仕事 GJ/m^3 |
|-----|----------------------------|-------------------------|-----|------|--------------|----------------|----------|---------------------|
| 487 | 1.67 | 117.6 | 3.5 | 4.1 | 3.6 | 1570 | 3.3 | 1.3 |
| 488 | 2.86 | 49.1 | 2.5 | 13.6 | 2.7 | 1098 | 3.7 | 1.0 |
| 489 | 2.02 | 33.7 | 2.5 | 13.2 | 2.9 | 1062 | 3.6 | 1.0 |
| 490 | 2.02 | 33.7 | 3.0 | 12.6 | 3.1 | 1275 | 3.5 | 1.1 |
| 491 | 1.98 | 16.2 | 2.5 | 15.1 | 3.3 | 1604 | 3.0 | 1.1 |
| 492 | 1.94 | 22.5 | 2.5 | 22.7 | 2.9 | 1231 | 3.3 | 1.1 |
| 493 | 1.94 | 22.5 | 3.0 | 14.3 | 3.4 | 1406 | 3.3 | 1.2 |
| 494 | 1.99 | 30.3 | 3.0 | 12.9 | 3.4 | 1319 | 3.4 | 1.2 |
| 495 | 1.99 | 30.3 | 3.5 | 11.2 | 3.5 | 1499 | 3.2 | 1.3 |

実施例496-501

マルチフィラメントヤーンの一部「浸式延伸」

いまだパラフィン油を含有する巻取りゲルヤーンを、低速供給ゴデット及び遊びロールで、窒素シールした熱管を経て高速駆動の第2ゴデット及び遊びロール上を通して延伸した。ヤーンが供給ゴデットを出て熱管に入る前でヤーンが一部延伸される(約2/1)ことが注目された。総括延伸比すなわちゴデットの表面速度間の比を以下に記す。延伸ではパラフィン油が実質的に蒸発することにはなかつた。(パラフィン油の蒸気圧は14.9mmで0.001気圧である。)しかしながら、ゲルヤーンのパラフィン油含量の半分が延伸中に浸出した。該延伸ゲルヤーンをソックスレー装置内でTCUFRに抽出し、続いて巻戻して室温で乾燥した。

実施例496-501の各々にて、紡糸速度は2200、ゲル濃度は6重量%、紡糸ダイから水浴までの距離は7.6cm(3インチ)であつた。

実施例496及び499-501での紡糸ダイの

各孔の径は0.1mm(0.040インチ)であつた。実施例497及び498に於ける孔径は0.075mm(0.030インチ)であつた。実施例496及び494-501に於ける重合物IVは17.5℃であつた。実施例497及び498での重合物IVは22.6℃であつた。その他の紡糸条件及び最終ヤーンの諸性質は以下の通りであつた。

ゲル繊維

| 実施例 | 紡糸速度 cm/分-フィラメント | 巻取速度 cm/分 | 延伸 温度 | 延伸比 | デニール | 強力 g/d | モジュラス g/d | 伸び % | 破断までの仕事 GJ/m ³ |
|-----|---------------------|--------------|----------|------|------|-----------|--------------|---------|------------------------------|
| 496 | 2.02 | 313 | 140 | 2.2 | 206 | 25 | 1022 | 3.7 | 9 |
| 497 | 1.00 | 310 | 140 | 12.5 | 136 | 28 | 1041 | 3.6 | 9 |
| 498 | 1.00 | 310 | 140 | 15 | 94 | 32 | 1389 | 2.8 | 9 |
| 499 | 2.02 | 313 | 120 | 2.0 | 215 | 30 | 1108 | 4.5 | 14 |
| 500 | 2.02 | 313 | 120 | 22.5 | 192 | 30 | 1163 | 4.2 | 13 |
| 501 | 2.02 | 313 | 120 | 2.0 | 203 | 27 | 1008 | 4.2 | 11 |

実施例502-533

以下の実施例では、同一初期バッチのヤーンを方式の異なる2段法で延伸したときの比較を行なう。延伸は全て密着シールした熱管内で行なつた。

実施例502

ゲルヤーンの調製

実施例2に於けるような22.6LVポリエチレンの6重量多溶液からゲルヤーンを調製した。

16孔×0.075cm(0.030インチ)のダイを用いて該ヤーンを紡糸した。紡糸温度は220℃、紡糸速度は1cm³/分-フィラメントであつた。ダイ面から急冷浴までの距離は7.6cm(3インチ)であつた。巻取速度は308cm/分であつた。16フィラメントゲルヤーンを9ロール調製した。

「湿-湿」式("WET-WET")延伸

本方式ではパラフィン油含有ゲルヤーンを2周延伸した。第1段では前記実施例502に記載の16フィラメントゲルヤーンを3ロール組合せて一緒に延伸し、48フィラメントの延伸ゲルヤーン

ンを調製した。第1段延伸条件は延伸温度120℃、供給速度35cm/分、延伸比12/1であつた。この点で第1段延伸ゲルヤーンの試料をTCTFEで抽出・乾燥し、引張り性質を試験した。結果を実施例503として以下に示す。

第1段延伸ゲルヤーンの残りを1m/分の供給速度で再延伸した。その他の第2段延伸条件及び延伸ヤーンの物理的性質を以下に記す。

| 実施例 | 第2段 延伸温 度℃ | 第2段 延伸比 | デニール | 強 力 g/d |
|-----|------------------|------------|------|------------|
| 503 | --- | --- | 504 | 22 |
| 504 | 130 | 1.5 | 320 | 28 |
| 505 | 130 | 1.75 | 284 | 29 |
| 506 | 130 | 2.0 | 242 | 33 |
| 507 | 140 | 1.5 | 303 | 31 |
| 508 | 140 | 1.75 | 285 | 32 |
| 509 | 140 | 2.25 | 222 | 31 |
| 510 | 145 | 1.75 | 285 | 31 |
| 511 | 145 | 2.0 | 226 | 32 |

| 実施例 | 第2段 延伸温 度℃ | 第2段 延伸比 | デニール | 強 力 g/d |
|-----|------------------|------------|------|------------|
| 512 | 145 | 2.25 | 205 | 31 |
| 513 | 150 | 1.5 | 310 | 28 |
| 514 | 150 | 1.7 | 282 | 28 |
| 515 | 150 | 2.0 | 225 | 33 |
| 516 | 150 | 2.25 | 212 | 31 |

| 実施例 | モジュラス g/d | 伸び % | 破断ま での仕事 GJ/m ³ | 融 点* ℃ |
|-----|--------------|---------|----------------------------------|-----------|
| 503 | 614 | 5.5 | 12 | 147 |
| 504 | 1259 | 2.9 | 8 | 147 |
| 505 | 1396 | 2.6 | 8 | 150, 157 |
| 506 | 1423 | 2.8 | 9 | --- |
| 507 | 1280 | 3.1 | 9 | 147 |
| 508 | 367 | 3.0 | 9 | 149, 155 |
| 509 | 1577 | 2.6 | 8 | --- |
| 510 | 1357 | 3.0 | 9 | --- |
| 511 | 1615 | 2.7 | 8 | --- |
| 512 | 1583 | 2.5 | 8 | 151, 156 |

| 実施例 | モジュラス g/d | 伸び % | 破断ま での仕事 GJ/m ³ | 融 点* ℃ |
|-----|--------------|---------|----------------------------------|-----------|
| 513 | 1046 | 3.0 | 9 | --- |
| 514 | 1254 | 2.9 | 8 | --- |
| 515 | 1436 | 2.9 | 9 | --- |
| 516 | 1621 | 2.6 | 8 | 152, 160 |

*未延伸ヤセロゲル繊維は138℃で融解した。

実施例515の繊維の密度の測定結果は980kg/m³であつた。従つて繊維の密度は圧縮成形ブランクの密度より高く、気孔率は実質的にゼロであつた。

実施例517-522

「湿-乾」式("WET-DRY")延伸

本方式ではゲルヤーンを一度延伸して次にTCTFEで抽出し、乾燥後再度延伸した。

第1段では、実施例502に記載の16フィラメントゲルヤーンを3ロール組合せて一緒に延伸し、48フィラメントの延伸ゲルヤーンを調製した。第1段の延伸条件は延伸温度120℃、供給

速度35cm/分、延伸比12/1であつた。

第1段延伸ゲルヤーンをソックスレー装置内で
TCTF8にて抽出し、巻戻して室温で空気乾燥し、
次に乾燥状態で供給速度1m/分にて第2段の延
伸を施した。その他の第2段延伸条件及び延伸ヤ
ーンの物理的諸性質を以下に示す。

| 実施例 | 第2段 延伸温度℃ | 第2段 延 伸 比 | デニール | 強 力 φ/d | モジュラス φ/d | 伸 び % | 破断までの仕事 GJ/m^3 | 融 点 ℃ |
|-----|--------------|--------------|------|--------------------|----------------------|----------|---------------------|----------|
| 517 | 130 | 1.25 | 390 | 22 | 1193 | 3.0 | 7 | --- |
| 518 | 130 | 1.5 | 332 | 26 | 1279 | 2.9 | 7 | 150, 157 |
| 519 | 140 | 1.5 | 328 | 26 | 1291 | 3.0 | 8 | --- |
| 520 | 140 | 1.75 | 303 | 27 | 1239 | 2.7 | 8 | 150, 159 |
| 521 | 150 | 1.75 | 292 | 31 | 1427 | 3.0 | 9 | --- |
| 522 | 150 | 2.0 | 246 | 31 | 1632 | 2.6 | 8 | 152, 158 |

実施例523-533

「乾-乾」式(*DRY-DRY*)延伸

本方式では実施例502に記載のゲルヤーンをTCTFBで抽出して乾燥し、次に第2段で延伸した。第1段では、16フィラメントヤーンを3ロール組合せて一緒に延伸し、48フィラメントの延伸キセロゲルヤーンを調製した。第1段延伸条件は延伸温度120℃、供給速度35m/分、延伸比10/1であつた。第1段延伸キセロゲルヤーンの諸性質を以下の実施例523に記す。第2段延伸での供給速度は1m/分であつた。その他の第2段延伸条件及び延伸ヤーンの物理的諸性質を以下に記す。

| 実施例 | 延伸温度 ℃ | 延伸比 | デニール | 強 力 g/d | モジュラス g/d | 伸 び % | 破断までの仕事 GJ/m^3 | 融 点 ℃ |
|-----|-----------|------|------|--------------|----------------|----------|---------------------|----------|
| 523 | — | — | 892 | 21 | 564 | 4.3 | 9 | 146, 153 |
| 524 | 130 | 1.5 | 387 | 24 | 915 | 3.1 | 7 | — |
| 525 | 130 | 1.75 | 325 | 23 | 1048 | 2.3 | 6 | 150, 158 |
| 526 | 140 | 1.5 | 306 | 28 | 1158 | 2.9 | 8 | — |
| 527 | 140 | 1.75 | 311 | 28 | 1129 | 2.9 | 8 | — |
| 528 | 140 | 2.0 | 286 | 24 | 1217 | 2.3 | 6 | 150, 157 |
| 529 | 150 | 1.5 | 366 | 26 | 917 | 3.3 | 8 | — |
| 530 | 150 | 1.75 | 300 | 28 | 1170 | 3.0 | 8 | — |
| 531 | 150 | 2.0 | 273 | 31 | 1338 | 3.8 | 8 | — |
| 532 | 150 | 2.25 | 200 | 32 | 1410 | 2.2 | 8 | — |
| 533 | 150 | 2.5 | 216 | 33 | 1514 | 2.5 | 8 | 152, 156 |

実施例529の繊維の密度を測定すると 940 kg/m^3 であつた。繊維の気孔率は従つて2%であつた。

実施例534-542

マルチフィラメントヤーンの多段延伸

以下の実施例では、2種の昇温下延伸と第1段を室温で行なう3段延伸の比較を行なう。これらの実施例では同一初期バッチの重合体溶液を使用した。

実施例534

未延伸ゲルヤーンの調製

実施例2に記載のように、IV22.6のポリエチレンヤーンの6重量%溶液を調製した。16フィラメントのヤーンを紡糸し、実施例502と同様に巻取つた。

実施例535

室温延伸によるゲルヤーンの調製

実施例534に記載のように調製した未延伸ゲルヤーンを、紡糸巻取り速度に設定した第1ゴデットから表面速度 616 cm/分 にて作動する第

2ゴデットへ連続的に導いた。実施例540-542のみは紡糸時のゲル繊維を紡糸工程とインラインにて室温で2/1に延伸した。1回延伸ゲル繊維をチューブ上に巻取つた。

実施例536-542

実施例534及び535にて調製した16フィラメントのゲルヤーンを昇温下で2度延伸した。斯る諸操作の第1段では、密着シールした熱管にゲルヤーンを 35 cm/分 にて供給し、 120°C に維持した。第2段の昇温下延伸ではゲルヤーンを 1 m/分 で供給し、 150°C にて延伸した。その他の延伸条件及びヤーンの諸性質は以下に示す通りである。

| 実施例 | 室 温 | 120℃ | 150℃ | 全 | | 強 力 | モジュラス | 伸 び | 破断までの仕事 |
|-----|-------|-------|-------|-------|------|--------|--------|-----|-------------------|
| | 延 伸 比 | 延 伸 比 | 延 伸 比 | 延 伸 比 | デニール | g/デニール | g/デニール | % | GJ/m ³ |
| 536 | — | 8.3 | 2.25 | 18.7 | 128 | 23 | 1510 | 2.6 | 6 |
| 537 | — | 8.3 | 2.5 | 20.8 | 116 | 30 | 1630 | 3.0 | 9 |
| 538 | — | 8.3 | 2.75 | 22.8 | 108 | 30 | 1750 | 2.7 | 8 |
| 539 | — | 8.3 | 3.0 | 24.9 | 107 | 31 | 1713 | 2.6 | 8 |
| 540 | 2 | 6.8 | 2.0 | 27.2 | 95 | 30 | 1742 | 2.5 | 7 |
| 541 | 2 | 6.8 | 2.25 | 30.6 | 84 | 34 | 1911 | 2.5 | 8 |
| 542 | 2 | 6.8 | 2.5 | 34 | 75 | 32 | 1891 | 2.2 | 7 |

実施例543-551

モジュラスが極度に大なるポリエチレンヤーン

ポリエチレン繊維のモジュラスに関する最高実験値は、ビー、ジェー、バーハム(P.J.Barham)及びエー、ケラー(A.Keller)、J.Poly.Sci. Polymer Letters ed. 17.591(1979)によるものと思われる。140GPa(1587g/d)なる値が、動的方法(dynamic method)により2.5Hz及び0.06%の変形にて測定されたが、この値はA.S.T.M.法D2101「ヤーン及び糸から採取された単一人造繊維の引張り性質」又はA.S.T.M.法D2256「単一ストランド法によるヤーンの破断荷重(強さ)と伸び」にてなされる類似の測定から期待される値より高いものであると思われる。後者の方法はここで報告するデータ採取のため使用された方法である。

以下の実施例は、1600g/dを超えるモジュラス、場合によつては2000g/dを超えるモジュラスの新規ポリエチレンヤーンの調製につき、

説明するものである。斯かるポリエチレンの繊維及びヤーンは今日迄未知のものであつた。以下の実施例では、全てのヤーンは実施例2に記載のように調製された22.6LVポリエチレンの6重量%溶液から製造し、実施例502に記載のように紡糸した。ヤーンは全て2段で延伸した。第1段延伸の温度は120℃、第2段延伸の温度は150℃であつた。16フィラメントヤーンの幾つかの末端は延伸中に組合さつた。延伸条件及びヤーンの性質を以下に記す。

| 実施例 | フィード-1 | | フィード-2 | | フィラメント | 強 力 | モジュラス | 伸 び | 破断までの仕事 |
|-----|--------|-------|--------|-------|---------|--------|--------|-----|-------------------|
| | cm/分 | 延伸比 1 | cm/分 | 延伸比 2 | 数 | g/デニール | g/デニール | % | GJ/m ³ |
| | | | | | 湿 ー 湿 式 | | | | |
| | | | | | | | | | |
| 543 | 25 | 15 | 100 | 2.25 | 48 | 39 | 1843 | 2.9 | — |
| 544 | 35 | 12.5 | 100 | 2.5 | 64 | 31 | 1952 | 2.6 | 8 |
| 545 | 35 | 10.5 | 100 | 2.75 | 48 | 31 | 1789 | 2.4 | 9 |
| 546 | 100 | 6.4 | 200 | 2.85 | 48 | 27 | 1662 | 2.5 | 8 |
| | | | | | 湿 ー 乾 式 | | | | |
| 547 | 25 | 15 | 100 | 2.0 | 48 | 36 | 2109 | 2.5 | 13 |
| 548 | 25 | 15 | 100 | 2.0 | 48 | 32 | 2305 | 2.5 | 9 |
| 549 | 25 | 15 | 100 | 2.0 | 48 | 30 | 2259 | 2.3 | 8 |
| 550 | 25 | 15 | 100 | 1.87 | 48 | 35 | 2030 | 2.7 | 11 |
| 551 | 25 | 15 | 100 | 1.95 | 16 | 35 | 1953 | 3.0 | 8 |

実施例548及び550のヤーンのDTA分析及び密度測定を行なった。以下に記す結果は、ミス及びレムストラがJ. Mat. Sci., 第15巻、505(1980)に報告した。145.5℃又はそれ以下の広幅の単一ピークとは全く似つかぬ、2つのはつきり識別される融点ピークを示している。

| 実施例 | 融点 | 密度 | 気孔率% |
|-----|-----------|-----------------------|------|
| 548 | 147, 155℃ | 977 kg/m ³ | 0 |
| 550 | 149, 156℃ | 981 kg/m ³ | 0 |

実施例552-558

極度にモジュラスが大なるポリプロピレンヤーン

これまでに報告されたポリプロピレン材料(繊維又はその他の形状)のモジュラスの最高値は、チー、ウィリアムズ(T. Williams)、T. Mat. Sci., 6, 537(1971)によるものであると思われる。それらの値は固体状態の押しビレットに関するもので、16.7 GPa(210 g/d)であつた。以下の実施例は、220 g/dを超えるモジュラス、場合により250 g/dを超えるモジュラスを有するプロピレン連続繊維の調製につき

説明するものである。

以下の実施例では、実施例2に記載のように調製した18 IVプロピレンのパラフィン油中6重量%溶液から、全ての繊維を製造した。実施例552-556では、出口径0.1 cm(0.040"), 角度7.5°の単孔円錐ダイで繊維を紡糸した。溶液温度は220℃であつた。溶液ポンプを用いて溶液流速を2.92 cm³/分に調節した。ダイ面から水急冷浴までの距離は7.6 cm(3インチ)であつた。ゲル繊維を、供給ロール速度25 cm/分にて巻取し、1.5 mの熱管に供給して一段型式延伸した。延伸繊維をTCTFE中で抽出し、空気乾燥した。その他の紡糸及び延伸条件並びに繊維の諸性質を以下に記す。

ゲル繊維延伸

| 実施例 | 巻取速度 | 温度℃ | 延伸比 | デニール | 強力g/d | モジュラスg/d | 伸び% | 破断までの仕事GJ/m ³ |
|-----|------|-----|-----|------|-------|----------|------|--------------------------|
| 552 | 432 | 139 | 10 | 33 | 13.0 | 298 | 15.8 | 21 |
| 553 | 432 | 138 | 10 | 34 | 13.0 | 259 | 18.3 | 25 |
| 554 | 317 | 140 | 5 | 45 | 11.2 | 262 | 19.9 | 20 |
| 555 | 317 | 140 | 10 | 51 | 11.0 | 220 | 19.6 | 22 |
| 556 | 317 | 150 | 10 | 61 | 8.8 | 220 | 29.8 | 29 |

実施例556の繊維のDTA分析結果では、第1融点は170-171℃であり、更に高い融点は173℃・179℃及び185℃であつた。この初期重合物の融点は166℃である。これらの繊維のモジュラスは、以前に報告された最高値を実質的に超えるものである。

実施例557及び558では、16孔×1mm (0.040インチ)毛細管ダイにてヤーンを紡糸した。溶液温度は223℃、紡糸速度は2.5cm³/分-フィラメントであつた。ダイ面から水急冷浴までの距離は7.6cm (3インチ)であり、巻取速度は430cm/分であつた。ゲルヤーンに2段の「僅一僅」式延伸を施した。第1段延伸は140℃、供給速度35cm/分にて行ない、第2段延伸は169℃、供給速度100cm/分及び延伸比1.25/1にて行なつた。その他の延伸条件並びに繊維の諸性質を以下に記す。

| 実施例 | 第1段 延伸比 | 強 力 デニール | モジュラ ス g/d | 伸 び g/d | 伸 び % | 切断まで の仕事 GJ/m ³ |
|-----|------------|-------------|------------------|------------|----------|----------------------------------|
| | | | | | | |
| 557 | 9.5 | 477 | 10 | 368 | 6.8 | 14 |
| 558 | 9.0 | 405 | 10 | 376 | 5.7 | 13 |

これらのヤーンのモジュラスは、以前に報告された最高値を実質的に超えるものである。

4. (図面の簡単な説明)

第1図は、本発明の実施例3-99に従つて調製したポリエチレン繊維の強力値を、実施例に示す方法にて計算した値に対してプロットしたグラフである。数字は多重点を示す。

第2図は、本発明に従つて調製したポリエチレン繊維の強力を、一定温度140℃での重合物濃度と延伸比の関数として計算した値のグラフである。

第3図は、本発明に従つて調製したポリエチレン繊維の強力を、一定重合物濃度4%での延伸温度と延伸比の関数として計算した値のグラフである。

第4図は、本発明に従つて調製したポリエチレ

ン繊維の強力を、引張りモジュラスに対してプロットしたグラフである。

第5図は、本発明の第一方法態様の概要図である。

第6図は、本発明の第二方法態様の概要図である。

第7図は、本発明の第三方法態様の概要図である。

特許出願人 アライド・コーポレーション

代理人 弁理士 湯 浅 泰 三
(外2名)

FIG. 1

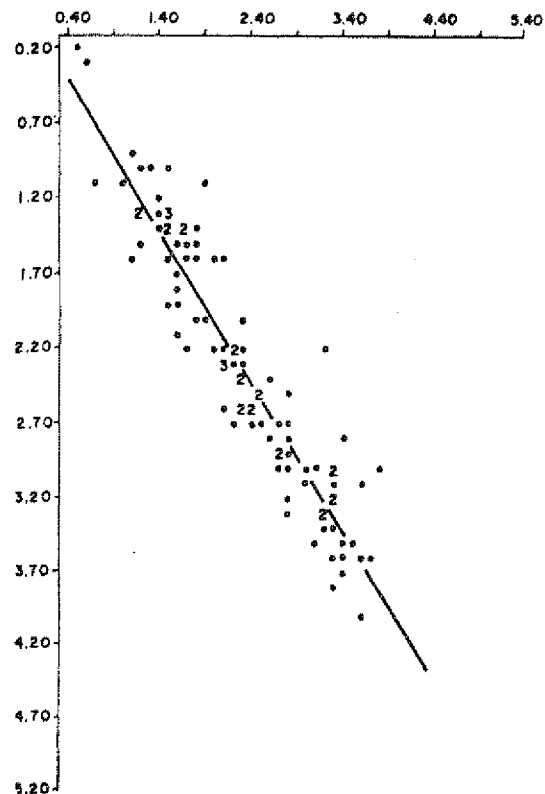


FIG. 2
140°C=延伸温度
24 IV PE

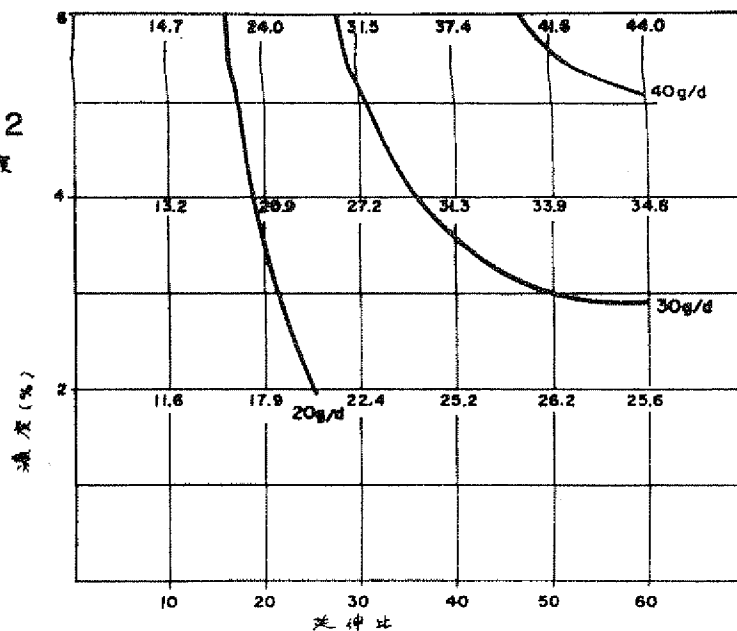


FIG. 3
ゲル含量4%
24 IV

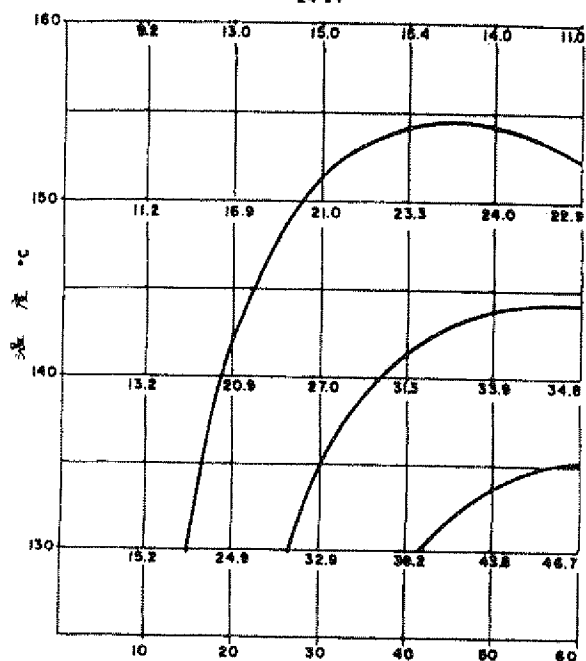
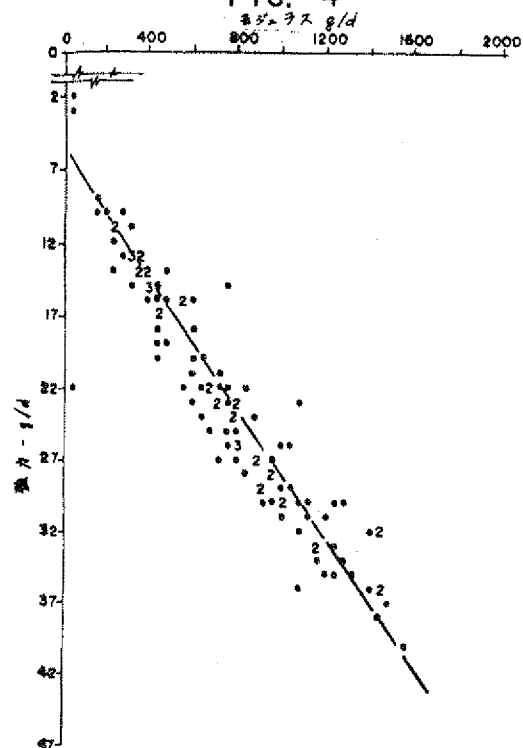


FIG. 4



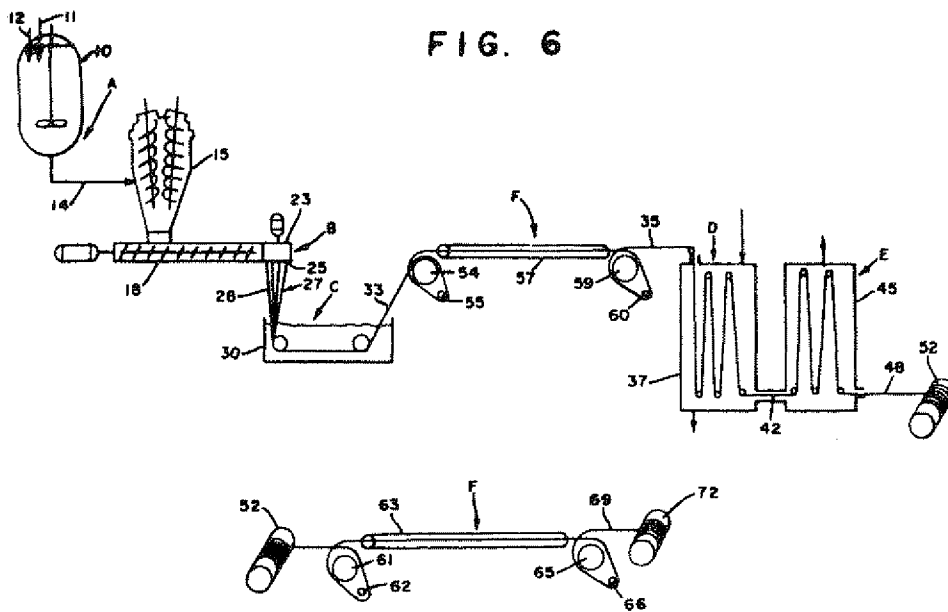
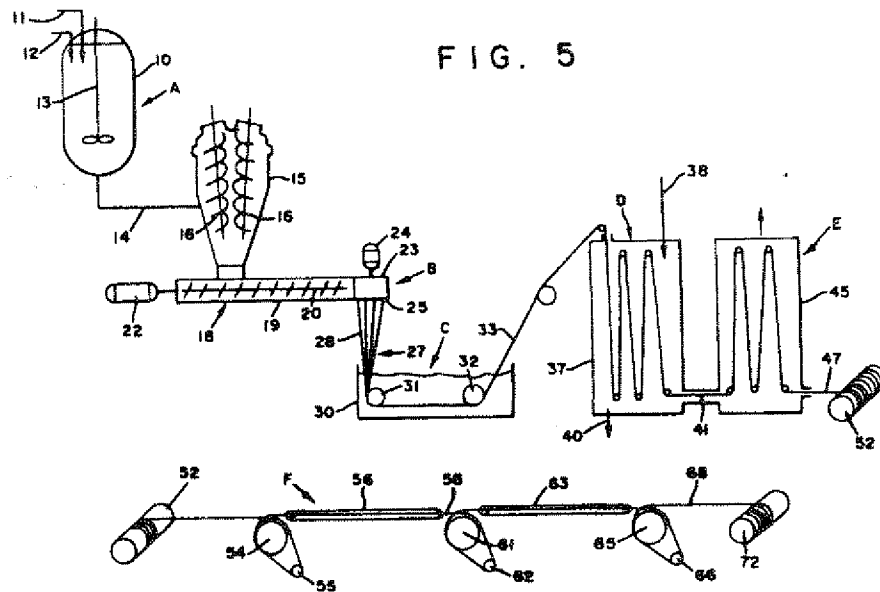
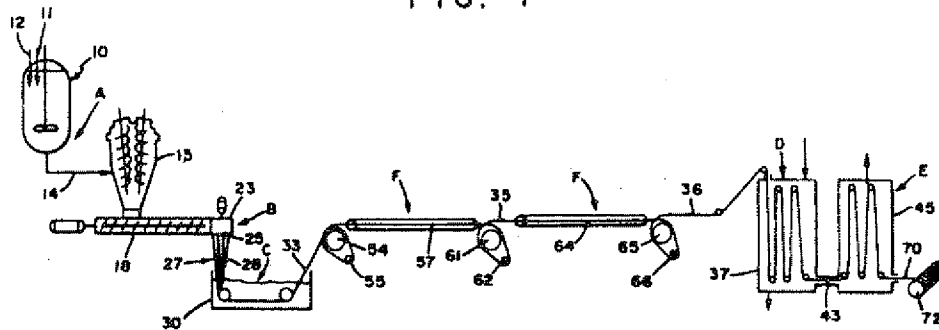


FIG. 7



手続補正書(方式)

昭和57年 酒 10日

特許庁長官 若 杉 和 夫 殿

1. 事件の表示

昭和57年特許願第 73297号

2. 発明の名称

高強力、高モジュラス、結晶性熱可塑性ポリマー
製造方法及び新規製品なる繊維

3. 補正をする者

事件との関係 出 願 人

住 所

名称 アラド、コーポレーション

4. 代理人

住 所 東京都千代田区大手町二丁目2番1号

新大手町ビル 206号室

氏 名 (2770) 井理士 陽 俊 恭

5. 補正命令の日付 昭和57年 7月27日(発送日)

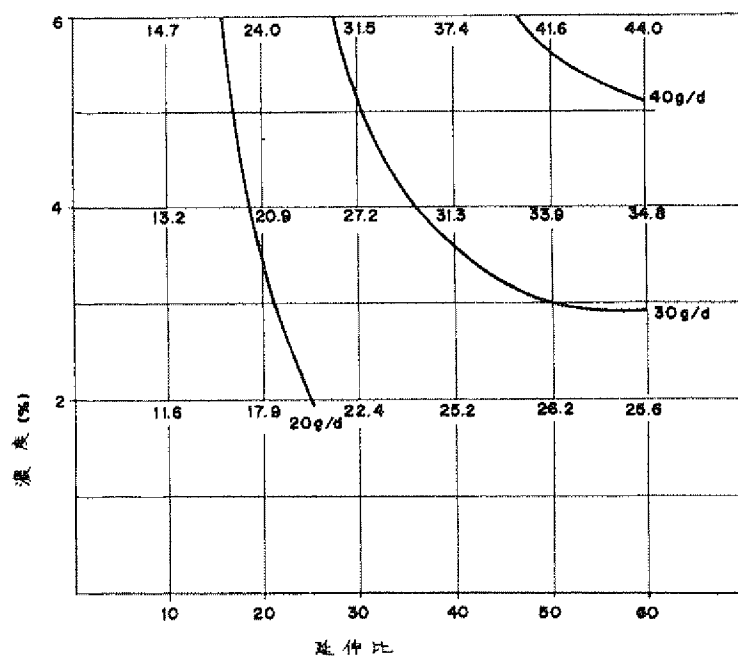
6. 補正の対象

説明文字を削除(大漢字面(第2,3図))

7. 補正の内容

別紙を通り

第 2 図



第 3 図

